



SKRIPSI

**KARAKTERISTIK GEOKIMIA ORGANIK
FRAKSI AROMATIK BATUBARA
SAWAHLUNTO, CEKUNGAN OMBILIN,
SUMATRA BARAT**

**EVRIZAL PRATAMA
NRP 1413 100 114**

**Dosen Pembimbing
Dr. Yulfi Zetra, M.S.**

**DEPARTEMEN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2017**



SCRIPT

**ORGANIC GEOCHEMISTRY CHARACTERISTIC
OF AROMATIC FRACTION OF SAWAHLUNTO
COAL, OMBILIN BASIN, WEST SUMATRA**

**EVRIZAL PRATAMA
NRP 1413 100 114**

**Supervisor
Dr. Yulfi Zetra, M.S.**

**CHEMISTRY DEPARTMENT
FACULTY OF MATHEMATICS AND SCIENCE
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2017**

**KARAKTERISTIK GEOKIMIA ORGANIK
FRAKSI AROMATIK BATUBARA
SAWAHLUNTO, CEKUNGAN OMBILIN,
SUMATRA BARAT**

SKRIPSI

Disusun untuk Memenuhi Salah Satu Syarat Memperoleh
Gelar Sarjana Sains
pada
Program Studi S-1 Departemen Kimia
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh:
EVRIZAL PRATAMA
NRP 1413 100 114

**DEPARTEMEN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2017**

LEMBAR PENGESAHAN

**KARAKTERISTIK GEOKIMIA ORGANIK FRAKSI
AROMATIK BATUBARA SAWAHLUNTO,
CEKUNGAN OMBILIN, SUMATRA BARAT**

SKRIPSI

Disusun oleh:

EVRIZAL PRATAMA
NRP. 1413 100 114

Surabaya, 27 Juli 2017


Menyetujui,

Dosen Pembimbing


Dr. Yulfi Zetra, M.S.

NIP. 19600727 198701 2 001

Mengetahui,
Kepala Departemen Kimia


Prof. Dr. Didik Prasetyoko, S.Si., M.Sc.

NIP. 19710616 199703 1 002

KARAKTERISTIK GEOKIMIA ORGANIK FRAKSI AROMATIK BATUBARA SAWAHLUNTO, CEKUNGAN OMBILIN, SUMATRA BARAT

Nama : Evrizal Pratama
NRP : 1413 100 114
Departemen : Kimia FMIPA – ITS
Dosen Pembimbing : Dr. Yulfi Zetra, M.S.

Abstrak

Kajian geokimia batubara Cekungan Ombilin dari masa Eocene menunjukkan tingkat kematangan rendah hingga medium. Dua sampel batubara Cekungan Ombilin yang diteliti pada penelitian ini berasal dari tambang batubara Sawahlunto, Sumatra Barat. Ekstrak batubara difraksinasi dengan kromatografi kolom dan diidentifikasi biomarka dengan kromatografi gas-spektrometri massa. Hasil identifikasi fraksi aromatik dua sampel batubara Sawahlunto menunjukkan distribusi kelompok senyawa naftalena dengan kerangka sesquiterpenoid, kelompok senyawa fenantrena dengan kerangka diterpenoid, dan kelompok senyawa triterpenoid pentasiklik aromatik. Keberadaan senyawa dengan kerangka sesquiterpenoid dan triterpenoid mengindikasikan materi organik berasal dari prekursor α -/ β -amirin dalam tumbuhan Angiospermae dan masukan dari bakteri. Selain itu, tumbuhan Gymnospermae juga memberikan sedikit masukan pada tersedianya material organik yang ditunjukkan oleh kelimpahan kelompok senyawa diterpenoid. Distribusi keberadaan biomarka dalam kedua sampel batubara Sawahlunto mengindikasikan bahwa kedua sampel telah menuju kearah kematangan termal. Berdasarkan nilai analisis kalori kedua sampel batubara Sawahlunto tergolong dalam sub-bituminous.

Kata kunci: Batubara Sawahlunto, geokimia organik, hidrokarbon aromatik

ORGANIC GEOCHEMISTRY CHARACTERISTIC OF AROMATIC FRACTION OF SAWAHLUNTO COAL, OMBILIN BASIN, WEST SUMATRA

Name : Evrizal Pratama
NRP : 1413 100 114
Department : Chemistry FMIPA – ITS
Dosen Pembimbing : Dr. Yulfi Zetra, M.S.

Abstract

Coal's geochemical studies of The Ombilin Basin from Eocene shows low to medium maturity level. Two samples of the Ombilin Basin's coal which studied in this research was from Sawahlunto coal mining, West Sumatra. Coal's extract was fractionated using column chromatography and was identified the distribution of biomarker compound using simultaneous analysis of gas chromatography-mass spectrometry. Aromatic fraction identification of two Sawahlunto coal samples shows the distribution of naphthalene derivatives with sesquiterpenoid skeleton, phenanthrene derivatives with diterpenoid skeleton, and pentacyclic triterpenoids aromatic. Presence of sesquiterpenoid and triterpenoid compounds indicate the organic matter derived from α -/ β -amyrin in Angiospermae higher plants and input of bacteria. In addition, Gymnospermae higher plants gave low concentration to the preserved organic matter which showed by abundance of diterpenoid. Distribution of biomarker compounds of two Sawahlunto coal samples indicates that two samples towards thermal maturity. Two Sawahlunto coal samples were classified as sub-bituminous coal based on the value of caloric analysis.

Keywords: *Sawahlunto coal, organic geochemistry, aromatic hydrocarbon*

KATA PENGANTAR

Alhamdulillahirobbil'alamin. Puji syukur penulis panjatkan kepada Allah Subhanahu Wa Ta'ala yang telah melimpahkan rahmat dan karunia-Nya sehingga naskah skripsi yang berjudul **“Karakteristik Geokimia Organik Fraksi Aromatik Batubara Sawahlunto, Cekungan Ombilin, Sumatra Barat”** dapat diselesaikan dengan baik. Penulis sangat berterima kasih kepada:

1. Dr. Yulfi Zetra, M.S., selaku dosen pembimbing sekaligus dosen wali yang telah memberikan pengarahan dan bimbingan selama proses penyusunan naskah skripsi ini, serta fasilitas yang diberikan selama penelitian.
2. Seluruh Bapak/Ibu dosen Departemen Kimia FMIPA ITS atas dedikasi dan ilmu yang diberikan.
3. Prof. Dr. R.Y. Perry Burhan, M.Sc., Dr. Yulfi Zetra, M.S., Drs. M. Nadjib M., M.S., Wahyu Prasetyo Utomo, S.Si., M.Si., Dra. Harmami, M.S., selaku dosen penguji pada sidang tugas akhir.
4. Prof. Didik Prasetyoko, M.Sc., selaku Kepala Departemen Kimia atas fasilitas dan pengarahan yang telah diberikan hingga naskah skripsi ini dapat terselesaikan.
5. Kedua orang tua saya Bapak Akhmad Gazali dan Ibu Fatin Huzaini, serta kerabat yang selalu memberikan doa, dukungan, dan semangat untuk saya.
6. Anggota Laboratorium Geokimia Molekuler yang selalu membantu dan memberikan semangat.
7. Teman-teman Kimia angkatan 2013 dan orang-orang yang telah berjasa dalam hidup saya yang selalu mendukung dan memotivasi saya.

Semua pihak yang telah membantu yang tidak mungkin saya sebutkan satu persatu.

Penulis menyadari sepenuhnya bahwa penulisan naskah skripsi ini tidak lepas dari kekurangan. Oleh karena itu, penulis terbuka terhadap kritik dan saran yang membangun. Semoga naskah skripsi ini memberikan manfaat bagi penulis dan pembaca dalam upaya menambah wawasan tentang ilmu kimia, khususnya bidang Geokimia Organik.

Surabaya, 8 Juli 2017

Penulis

DAFTAR ISI

LEMBAR PENGESAHAN	iv
Abstrak.....	v
Abstract.....	vi
KATA PENGANTAR	vii
DAFTAR ISI.....	ix
DAFTAR GAMBAR	xii
DAFTAR TABEL.....	xv
DAFTAR LAMPIRAN.....	xvi
BAB I.....	xvi
PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Rumusan Masalah.....	5
1.3 Tujuan	6
1.4 Manfaat	6
BAB II.....	7
TINJAUAN PUSTAKA	7
2.1 Tinjauan Geologi Tambang Batubara Sawahlunto	7
2.2 Geokimia.....	8
2.3 Batubara	10
2.3.1 Klasifikasi Batubara.....	10
2.3.2 Komposisi Kimia	10
2.3.4 Pembentukan.....	12
2.4 Biomarka.....	19
2.4.1 Biomarka sebagai Indikator Sumber.....	19

2.4.2 Biomarka sebagai Indikator Lingkungan.....	25
2.4.3 Biomarka sebagai Indikator Kematangan Termal.....	26
2.5 Metode Penelitian	30
2.5.1 Ekstraksi Padat-Cair.....	30
2.5.2 Kromatografi Gas-Spektrometri Massa (KG-SM)	31
BAB III	35
METODOLOGI PENELITIAN.....	35
3.1 Alat dan Bahan Penelitian.....	35
3.1.1 Alat.....	35
3.1.2 Bahan	35
3.2 Prosedur Penelitian	35
3.2.1 Preparasi Bahan dan Alat.....	35
3.2.2 Uji Nilai Kalori.....	36
3.2.3 Ekstraksi.....	37
3.2.4 Fraksinasi.....	37
3.2.5 Identifikasi Biomarka dengan Kromatografi Gas – Spektrometri Massa (KG-SM).....	39
BAB IV	41
HASIL DAN PEMBAHASAN.....	41
4.1 Ekstraksi dan Fraksinasi Batubara	41
4.2 Klasifikasi Batubara Sawahlunto	41
4.3 Identifikasi Struktur Biomarka Aromatik	41
4.3.1 Kelompok Biomarka Naftalena	42
4.3.2 Kelompok Biomarka Fenantrena.....	60
4.3.3 Kelompok Senyawa Triterpenoid Pentasiklik.....	70
BAB V	81
KESIMPULAN DAN SARAN.....	81

5.1 Kesimpulan	81
5.2 Saran	81
DAFTAR PUSTAKA	83
LAMPIRAN.....	97

DAFTAR GAMBAR

Gambar 1. 1	Sumber daya batubara Indonesia (Prabowo, 2016).....	2
Gambar 1. 2	Cadangan batubara Indonesia (Prabowo, 2016).....	2
Gambar 2. 1	Kolom stratigrafi Cekungan Ombilin.....	8
Gambar 2. 2	Komposisi materi organik dalam batuan sedimen.....	9
Gambar 2. 3	Diagram van Krevelen yang menunjukkan komposisi kimia maseral utama batubara dan jaringan tumbuhan ..	12
Gambar 2. 4	Diagram van Krevelen yang menunjukkan proses evolusi batubara humat dan batubara sapropelat.....	14
Gambar 2. 5	Reaksi pada lignin selama pematubaraan.....	17
Gambar 2. 6	Transformasi bakteriohopanetetrol menjadi hidrokarbon jenuh..	21
Gambar 2. 7	Reaksi aromatisasi α -amirin .	23
Gambar 2. 8	Pembentukan polimetilnaftalena dari prekursor terpenoidal .	24
Gambar 2. 9	Proses diagenesis senyawa fitol dan isomerisasi pristana	26
Gambar 2. 10	Seperangkat alat soxhlet.....	31
Gambar 3. 1	Kromatografi kolom.....	38
Gambar 4. 1	Distribusi kelompok senyawa naftalena sampel A.....	44
Gambar 4. 2	Distribusi kelompok senyawa naftalena sampel B.....	44

Gambar 4. 3	Distribusi naftalena (m/z 128) dan metilnaftalena (m/z 142) sampel A dan sampel B.....	46
Gambar 4. 4	Distribusi DMN dalam sampel A dan sampel B berdasarkan fragmentogram m/z 156.....	48
Gambar 4. 5	Struktur dan efek sterik pada alkilnaftalena...	49
Gambar 4. 6	Distribusi TMN dalam sampel A dan sampel B berdasarkan fragmentogram m/z 170.....	51
Gambar 4. 7	Skema reaksi isomerisasi 1,2,5-TMN menjadi isomer TMN yang lebih stabil	52
Gambar 4. 8	Spektrum massa 1,2,2,5-tetrametiltetralin	54
Gambar 4. 9	Distribusi TeMN dalam sampel A dan sampel B berdasarkan fragmentogram m/z 184.....	56
Gambar 4. 10	Fragmentogram m/z 183 yang mengindikasikan senyawa kadalena [23] dan isokadalena [24] sampel A	57
Gambar 4. 11	Fragmentogram m/z 183 yang mengindikasikan senyawa kadalena [23] sampel B	58
Gambar 4. 12	Distribusi PMN dalam sampel A dan sampel B berdasarkan fragmentogram m/z 198.....	59
Gambar 4. 13	Distribusi kelompok senyawa fenantrena sampel A.....	61
Gambar 4. 14	Distribusi kelompok senyawa fenantrena sampel B.....	61
Gambar 4. 15	Struktur dan efek sterik pada alkilfenantrena	62
Gambar 4. 16	Distribusi MP dan MA dalam sampel A dan sampel B berdasarkan fragmentogram m/z 192	64
Gambar 4. 17	Distribusi DMP dalam sampel A dan sampel B berdasarkan fragmentogram m/z 206.....	66

Gambar 4. 18 Distribusi TMP dalam sampel A dan sampel B berdasarkan fragmentogram m/z 220.....	68
Gambar 4. 19 Spektrum massa retena	70
Gambar 4. 20 Distribusi kelompok senyawa triterpenoid pentasiklik sampel A.....	71
Gambar 4. 21 Distribusi kelompok senyawa triterpenoid pentasiklik sampel B	71
Gambar 4. 22 Distribusi pentasiklik triaromatik dalam sampel A dan sampel B berdasarkan fragmentogram m/z 342	73
Gambar 4. 23 Spektrum massa C ₂₇ triaromatik-8,14-secotriterpenoid.....	74
Gambar 4. 24 Spektrum massa 3,3,7-trimetil-1,2,3,4-tetrahidrokrisena.....	75
Gambar 4. 25 Spektrum massa 2,2,9-trimetil-1,2,3,4-tetrahidropicena	75
Gambar 4. 26 Jalur degradasi β-amirin.....	76
Gambar 4. 27 Spektrum massa secotriterpenoid	78
Gambar 4. 28 Spektrum massa 2,9-dimetilpicena	79
Gambar 4. 29 Spektrum massa 1,2,9-trimetilpicena.....	79

DAFTAR TABEL

Tabel 2. 1	Klasifikasi batubara berdasarkan peringkat dan parameter kimia .	15
Tabel 2. 2	Karakterisasi puncak dasar beberapa senyawa ...	33
Tabel 4. 1	Kelompok senyawa turunan naftalena.....	45
Tabel 4. 2	Kelompok senyawa turunan fenantrena.....	62
Tabel 4. 3	Kelompok senyawa turunan triterpenoid pentasiklik..	72

DAFTAR LAMPIRAN

LAMPIRAN A:	SKEMA KERJA.....	97
LAMPIRAN B:	NILAI ANALISIS KALORI.....	98

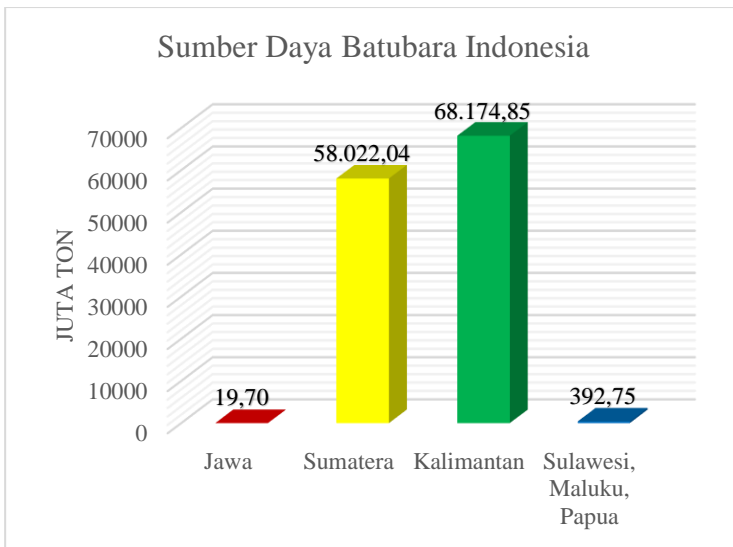
BAB I

PENDAHULUAN

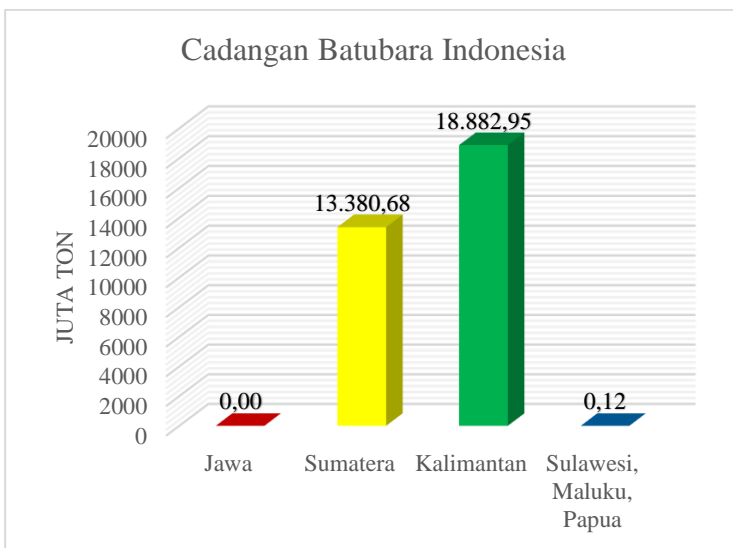
1.1 Latar Belakang

Batubara merupakan material organik dengan unsur utama karbon yang terbentuk melalui pemadatan sisa tumbuhan yang dikenal dengan pengambutan. Batubara merupakan bahan bakar fosil yang paling banyak digunakan sebagai sumber energi untuk memproduksi listrik. Hampir 40% listrik dunia memasok bahan bakar dari batubara serta sisanya untuk kebutuhan produksi baja, semen, dan aktivitas industri lain. Beberapa negara dengan ketergantungan terhadap batubara terbesar untuk kebutuhan listriknya diantaranya Polandia 94%, Afrika Selatan 92%, China 77% dan Australia 76%. Beberapa tahun terakhir batubara menjadi sumber energi dengan pertumbuhan paling cepat dibandingkan gas, minyak bumi, nuklir, dan sumber energi terbarukan (Buffier dkk., 2009).

Pertumbuhan produksi batubara paling cepat terjadi di Asia dan Indonesia menjadi negara pengekspor terbesar di dunia semenjak tahun 2013 (Buffier dkk., 2014). Indonesia memiliki lebih dari 60 cekungan sedimen dengan endapan batubara yang tersebar pada enam pulau. Sebagian besar sumber dan cadangannya terletak di Pulau Sumatra dan Kalimantan. Kementerian Energi dan Sumber Daya Mineral Indonesia (2016) mengutip bahwa Indonesia memiliki sekitar 126 miliar ton sumber daya batubara dengan cadangannya sekitar 32 miliar ton. Berikut ini adalah sebaran sumber daya dan cadangan batubara di beberapa wilayah di Indonesia yang digambarkan dalam grafik (**Gambar 1.1** dan **Gambar 1.2**).



Gambar 1. 1 Sumber daya batubara Indonesia (Prabowo, 2016)



Gambar 1. 2 Cadangan batubara Indonesia (Prabowo, 2016)

Lebih dari 80% batubara Indonesia dikategorikan sebagai batubara dengan tingkat kematangan yang rendah. Batubara tingkat rendah (lignit dan sub-bituminous) Indonesia umumnya memiliki kadar abu dan sulfur yang sangat rendah (Stanford, 2013; Ewart dan Vaughn, 2009).

Batubara Indonesia umumnya terbentuk pada masa Eocene Awal, diantaranya terendapkan di Cekungan Barito (Kalimantan Tengah), Pasir dan Asam Asam (Kalimantan Timur dan Kalimantan Selatan), Upper Kutai (Kalimantan Timur), Melawi dan Ketungau (Kalimantan Barat), Tarakan (Kalimantan Timur), Ombilin (Sumatra Barat), Cekungan Sumatra Tengah (Riau), serta beberapa cekungan kecil di Jawa dan Sulawesi Selatan. Cekungan Ombilin merupakan cekungan yang terbentuk pada Periode Paleogene yang terletak 57 km di sebelah Timur Laut Kota Padang, Sumatra Barat, dengan luas 1200 km². Cekungan Ombilin dibagi menjadi beberapa formasi berdasarkan waktu pembentukannya, dari tua ke muda yaitu Formasi Brani, Sangkarewang, Sawahlunto, Sawah Tambang, Ombilin, dan Ranau (Koesoemadinata dan Matasak, 1981). Batubara yang bernilai ekonomis terdapat pada Formasi Sawahlunto.

Tambang batubara Sawahlunto dieksploitasi pertama kali tahun 1891 dengan cadangannya mencapai 205 juta ton. Perusahaan Umum Batubara menjadi pengelola tambang batubara Sawahlunto semenjak tahun 1968 hingga 1990, kemudian diambil alih dan dioperasikan oleh PT. Bukit Asam pada tahun 1991. Namun, perusahaan telah menghentikan produksi tambang sejak Februari 2016 karena sudah tidak ekonomis. Namun kenyataannya, tambang batubara yang telah ditinggalkan tersebut, hingga saat ini masih tetap berproduksi, yang eksplorasinya dilakukan secara tradisional oleh

masyarakat sekitar tambang. Disamping itu, potensi batubara Sawahlunto masih tersisa 100 juta ton (Hendra, 2016). Kandungan batubara Sawahlunto yang tersisa dapat dikaji sumber, lingkungan pengendapan dan kematangan termalnya melalui analisis biomarka.

Penanda biologis atau biomarka adalah senyawa organik kompleks yang tersusun atas karbon, hidrogen, dan unsur lain. Biomarka terdapat dalam sedimen, batubara dan minyak mentah, dimana menunjukkan sedikit atau tidak ada perubahan pada struktur dari molekul organik induknya. Biomarka sebagai senyawa penanda biologis lebih berguna dibandingkan senyawa lain karena struktur kompleksnya memberikan informasi mengenai asal-usulnya, kondisi lingkungan selama pengendapan, kematangan termal pada batuan sumber, tingkat biodegradasi, litologi batuan sumber, dan umur batuan. (Peters dkk., 2005). Parameter tersebut bersama dengan interpretasi geologi sangat berguna untuk mengatasi permasalahan eksplorasi, pengembangan, produksi, dan lingkungan. Analisis biomarka dapat dilakukan melalui karakterisasi senyawa-senyawa pada fraksi hidrokarbon alifatik, aromatik, keton, alkohol, asam, dan polar. Biomarka yang dikarakterisasi pada penelitian ini adalah kelompok senyawa hidrokarbon aromatik.

Biomarka aromatik merupakan senyawa yang melimpah dalam sedimen seiring dengan bertambahnya proses kematangan termal. Selain itu, biomarka aromatik dapat memberikan informasi sumber material organik dan lingkungan pengendapan. Romero-Sarmiento (2011) menemukan adanya senyawa aromatik dalam sampel sedimen berasal dari Periode Ordovician Akhir hingga Devonian Awal yang terbentuk dari prekursor lingkungan darat dan laut. Sumber material organik berasal dari daratan ditunjukkan oleh

keberadaan 1,2,5,6-tetrametilnaftalena, 1-metilfenantrena, 1,7-dimetilfenantrena, kadalena, retena, simonellite, dan tetrahidroretena (Püttmann dan Villar, 1987; Romero-Sarmiento dkk., 2011). Lingkungan anoksik pembentukan sedimen ditunjukkan oleh keberadaan alkildibenzothiopena sebagai indikator reduksi sulfat yang menghasilkan spesi H_2S (Radke dan Willsch, 1994). Tingkat kematangan material organik dapat diamati dari kelimpahan kelompok senyawa naftalena, kelompok senyawa fenantrena dan turunan picena (Widodo dkk., 2009). Sedimen dengan tingkat kematangan menuju matang didominasi oleh adanya kelimpahan 1,2,5,6- dan 1,2,3,5-tetrametilnaftalena serta tingginya kelimpahan 9-metilfenantrena terhadap 1-metilfenantrena (Romero-Sarmiento dkk., 2011).

Kajian geokimia batubara Sawahlunto menunjukkan bahwa batubara yang terendapkan dalam Cekungan Ombilin pada masa Eocene memiliki tingkat kematangan rendah hingga bituminous (Arso dkk., 2011; Davis dkk., 2007; Belkin dkk., 2009; Katz dkk., 1991). Karakterisasi biomarka pada fraksi keton batubara Sawahlunto mengindikasikan prekursor dari tumbuhan Angiospermae dan adanya masukan bakteri serta batubara terendapkan pada lingkungan suboksik sampai oksik (Ula, 2015).

1.2 Rumusan Masalah

Potensi batubara Sawahlunto, Cekungan Ombilin dapat dikaji melalui analisis biomarka. Analisis biomarka dapat memberikan informasi prekursor material organik, kondisi lingkungan pengendapan, dan kematangan termal batubara Sawahlunto. Oleh karena itu, pada penelitian ini dilakukan

analisis biomarka batubara Sawahlunto pada fraksi hidrokarbon aromatik.

1.3 Tujuan

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui proses pembentukan batubara, sumber material organik, lingkungan pengendapan, dan tingkat kematangan batubara Sawahlunto berdasarkan tinjauan geokimia organik.

1.4 Manfaat

Penelitian ini diharapkan memberikan pengetahuan mengenai kajian geokimia organik batubara Sawahlunto, Cekungan Ombilin dan referensi untuk penelitian dibidang yang sama.

BAB II


TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Tinjauan Geologi Tambang Batubara Sawahlunto

Daerah Sumatra bagian tengah terbagi menjadi Zona Pegunungan Tiga Puluh, Zona Sesar Semangko, Zona Pegunungan Bukit Barisan, Zona Dataran Rendah dan Zona Dataran Bergelombang (van Bemmelen, 1949).

Kota Sawahlunto terletak pada 00,34 – 00,46 LS dan 100,41 – 100,49 BT dengan ketinggian 250 s/d 600 meter dari permukaan laut, antara jajaran Bukit Barisan di wilayah Provinsi Sumatra Barat, 104 km di sebelah Timur Kota Padang, 134 km di sebelah Selatan Kota Bukit Tinggi. Kota Sawahlunto memiliki luas wilayah 27,334 ha berbatasan dengan Kabupaten Solok di sebelah Barat dan Selatan, Kabupaten Tanah Datar di sebelah Utara dan Kabupaten Sijunjung di sebelah Timur (Nawanir, 2003).

Batubara Sawahlunto diendapkan dalam Cekungan Ombilin. Cekungan Ombilin terletak pada bagian tengah Zona Pegunungan Bukit Barisan yang terbentuk pada Periode Awal Tersier (Koning, 1985). Susunan Formasi pada Cekungan Ombilin dari bawah ke atas, yaitu Formasi Brani, Formasi Sangkarewang, Formasi Sawahlunto, Formasi Sawahtambang, dan Formasi Ombilin. Formasi Sawahlunto yang terletak di sebelah Timur Laut pada bagian Cekungan Ombilin paling banyak mengandung batubara (Fatimah dan Ward, 2009). Formasi ini berumur Eosen-Oligosen dengan lingkungan pengendapan sungai berkelok-kelok (Koesoemadinata dan Matasak, 1981). Stratigrafi Cekungan Ombilin ditunjukkan pada **Gambar 2.1**.

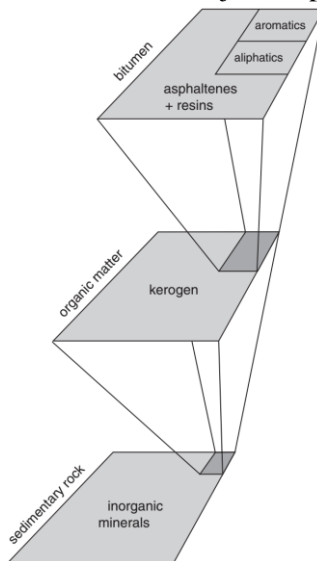
UMUR		NAMA FORMASI		TEBAL (M)	LINKUNGAN PENGENDAPAN	
		PH.SILITONGA & KASTOWO (1995)	RP.KOESOEMADINATA & T.MATASAK (1981)			
KUARTER		Tuf Basal 	F. Ranau		Terestial	
TERSIER	PLIOSEN	Volkanik tak terpisahkan				
	MIOSEN	Akhir				
		Tengah	Angg. Atas F.Ombilin	F. Ombilin	1400	Neritik
		Awal	Angg. Bawah F.Ombilin			
	OLIGOSEN	Akhir		Angg. Poro	300	Braided River
		Tengah	F. Sangkarewang	F. Sawahlambing	600	
		Awal	F. Brani	Angg. Rasau	300	
	EOSEN		F. Sawahlunto	190	Meandering & Swamp (flood plain)	
	PALEOSEN		F. Sangkarewang	1400	Lacustrine	
			F. Brani		Alluvial Fan	
KAPUR						
YURA						
TRIAS		F. Tuhur	F. Tuhur F. Silungkang			
PERM		F. Silungkang				
KARBON		F. Kuantan	F. Kuantan			

Gambar 2. 1 Kolom stratigrafi Cekungan Ombilin (Arso dkk., 2011)

2.2 Geokimia

Istilah geokimia digunakan pertama kali pada tahun 1838 oleh kimiawan bernama Christian Friedrich Schönbein. Ilmu geokimia mengaplikasikan pengetahuan kimia untuk menyelesaikan permasalahan mengenai bumi dan bagaimana terbentuknya. Beberapa peranan geokimia, yaitu kita dapat menghitung skala waktu geologi, menentukan kedalaman dan temperatur ruang magma, mempelajari bagaimana dan kapan kerak bumi terbentuk, serta mempelajari kapan atmosfer terbentuk dan pengaruh evolusinya (White, 1998).

Seiring dengan perkembangan ilmu pengetahuan dan teknologi, maka muncul salah satu disiplin ilmu yang menggabungkan antara geokimia dan kehidupan (siklus karbon dan iklim) yaitu geokimia organik. Geokimia organik mempelajari proses pembentukan, komposisi, dan asal mula materi organik yang ada dalam batuan dan sedimen (Kvenvolden, 2008). Materi organik dalam sedimen membentuk suatu polimer dari hidrokarbon yang disebut sebagai kerogen yang tidak larut dalam pelarut organik. Namun, terdapat bagian kecil kerogen yang larut dalam pelarut organik yang disebut sebagai bitumen. Komponen lipid yang terdapat dalam bitumen selanjutnya dikenal sebagai biomarka karena strukturnya yang dapat menghubungkan dengan senyawa prekursor (Killops dan Killops, 2005). Komposisi materi organik dalam sedimen ditunjukkan pada **Gambar 2.2**.



Gambar 2. 2 Komposisi materi organik dalam batuan sedimen (Tissot dan Welte, 1984)

2.3 Batubara

2.3.1 Klasifikasi Batubara

Batubara merupakan material organik dengan unsur utama karbon yang terbentuk melalui pemadatan sisa tumbuhan yang dikenal dengan penggambutan. Batubara diklasifikasikan menjadi batubara humat dan batubara sapropelat. Batubara humat sebagian besar berasal dari sisa tumbuhan berpembuluh. Penampilannya cenderung mengkilau berwarna hitam/cokelat gelap, terbagi beberapa tingkatan, dan terbentuk melalui tahap penggambutan yang melibatkan humifikasi (Killops dan Killops, 2005).

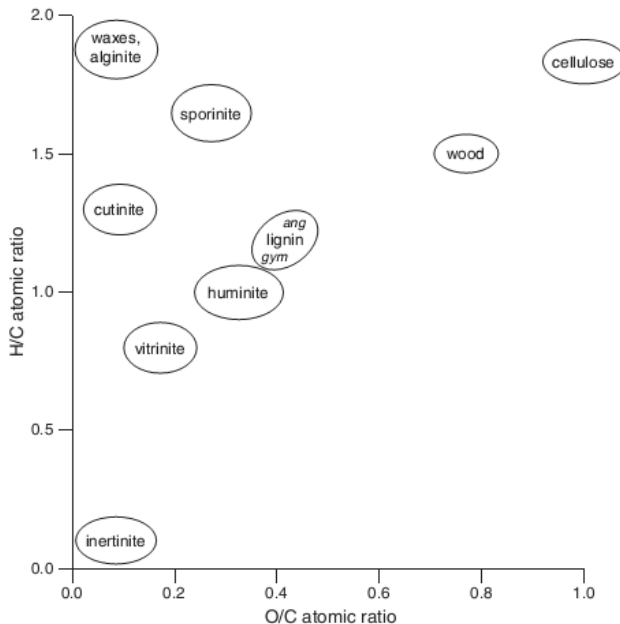
Batubara sapropelat tidak dapat dibedakan secara makroskopis, cenderung homogen, dan berwarna lebih pudar dibandingkan batubara humat. Batubara tersebut terbentuk dari lingkungan berlumpur di perairan dangkal yang kekurangan oksigen. Pembentukan batubara ini tidak melalui tahap penggambutan, tetapi mengikuti jalur diagenesis dari kerogen kaya hidrogen (kerogen tipe I). Komponen organik batubara sapropelat didominasi oleh alga dan sejumlah produk degradasi dari tumbuhan rawa. Batubara sapropelat terbagi menjadi batubara cannel dan batubara boghead (torbanite). Batubara boghead mengandung sejumlah besar sisa alga dan beberapa material jamur, sedangkan batubara cannel didominasi oleh spora (Killops dan Killops, 2005).

2.3.2 Komposisi Kimia

Beberapa analisis standar telah dikembangkan untuk menentukan komposisi kimia dari batubara, diantaranya adalah analisis proksimat dan analisis ultimat. Analisis proksimat berguna untuk mengukur komponen volatil dan non-volatil, sedangkan analisis ultimat untuk menentukan komposisi unurnya. Unsur utama dalam batubara adalah karbon,

hidrogen, oksigen, nitrogen dan belerang. Oksigen berada dalam bentuk karboksil, keton, hidroksil (fenolat dan alkohol), dan metoksi, dimana distribusi gugus fungsinya bervariasi dengan bertambahnya kedalaman. Nitrogen ditemukan dalam bentuk amina dan cincin aromatik (piridin). Belerang ditemukan dalam bentuk tiol, sulfida dan cincin aromatik (tiofen). Belerang juga berada dalam bentuk anorganik, biasanya sebagai pirit. Batubara juga mengandung beberapa logam yang berasal dari material biogenik atau terakumulasi oleh matriks material humat selama diagenesis (Killops & Killops, 2005).

Rasio atom O/C dengan H/C dalam bentuk diagram yang dikenal sebagai diagram Van Krevelen sering digunakan untuk membandingkan komposisi batubara dengan komponen pembentukannya (Killops dan Killops, 2005). Diagram van Krevelen pada **Gambar 2.3** menunjukkan hubungan rasio O/C dan H/C dengan maseral batubara.



Gambar 2. 3 Diagram van Krevelen yang menunjukkan komposisi kimia maseral utama batubara dan jaringan tumbuhan (Tissot dan Welte 1984; Hedges dkk., 1985)

2.3.4 Pembentukan

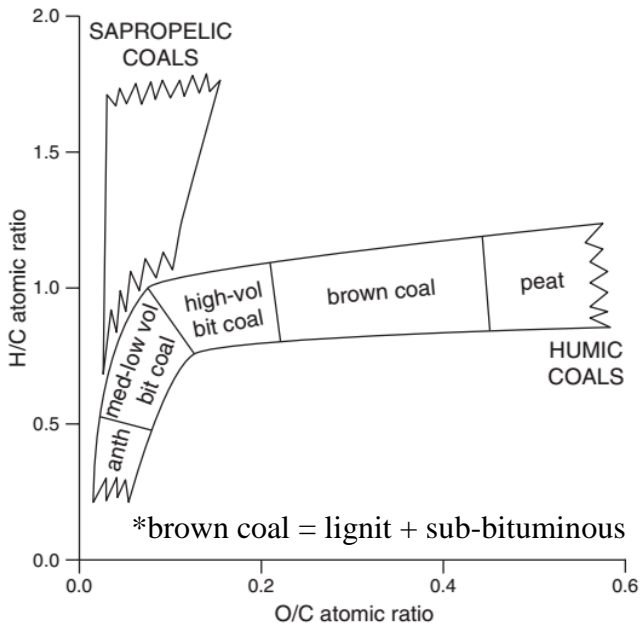
Batubara merupakan batuan kaya material organik yang terbentuk oleh adanya perubahan kimia dan fisika pada biopolimer tumbuhan akibat: (1) proses biodegradasi oleh mikroba yang terjadi selama awal diagenesis dan (2) pengaruh tekanan dan temperatur dalam waktu yang lama setelah pemendaman gambut (Stach dkk., 1982). Biopolimer yang terdapat pada tumbuhan berpembuluh merupakan prekursor awal yang penting dalam pembentukan batubara. Contohnya biopolimer lignoselulosa yang merupakan pembentuk kerangka aromatik untuk batubara (Hatcher, 1990). Kutikula

pada daun juga diketahui mengandung biopolimer (cutan, suberan) sebagai pembentuk struktur alifatik pada batubara (Nip dkk., 1986). Sisa fosil dari resin tumbuhan tingkat tinggi (resinite) juga berkontribusi pada pembentukan struktur alifatik batubara (Langenheim, 1969). Sedangkan biopolimer pada alga dan mikroba memberikan kontribusi sedikit pada pembentukan batubara (Stach dkk., 1982).

Pembentukan batubara humat melalui dua fase utama, yaitu penggambutan (*peatification*) dan dilanjutkan dengan proses pematubaraan (*coalification*). Proses pematubaraan (*coalification*) dibagi lagi menjadi tahap biokimia dan tahap geokimia. Tahap penggambutan sampai awal proses pematubaraan (tahap biokimia) juga disebut sebagai tahap diagenesis, dan faktor yang berperan di dalamnya adalah agen biologis. Diagenesis merupakan proses perubahan biologi, fisika, dan kimia yang terjadi selama awal pemendaman dengan kondisi suhu dan tekanan yang relatif rendah. Akhir proses pematubaraan (tahap geokimia) terjadi peningkatan temperatur dan tekanan, sehingga disebut juga sebagai tahap katagenesis. Katagenesis merupakan proses degradasi materi organik (geopolimer) akibat suhu bumi yang semakin meningkat (~50 - 150 °C) dan tekanan tinggi (Killops dan Killops, 2005).

Istilah peringkat (kematangan) pada batubara digunakan untuk menunjukkan seberapa jauh batubara telah berkembang melalui penggambutan/pematubaraan. Urutan kematangan batubara pada pembentukan batubara humat dimulai dari gambut, lignit, sub-bituminous, bituminous, dan antrasit (**Gambar 2.4**). Diagram van Krevelen pada **Gambar 2.4** menjelaskan lepasnya gugus fungsi yang mengandung oksigen menjadi CO₂ dan H₂O selama diagenesis dapat terlihat jelas

dengan menurunnya rasio O/C, sedangkan rasio H/C hampir tidak ada perubahan (Killops dan Killops, 2005). Pada **Tabel 2.1** diberikan informasi mengenai klasifikasi batubara berdasarkan peringkat dan beberapa parameter kimia.



Gambar 2. 4 Diagram van Krevelen yang menunjukkan proses evolusi batubara humat dan batubara sapropelat (Durand dkk., 1983)

Tabel 2. 1 Klasifikasi batubara berdasarkan peringkat dan parameter kimia (Orem & Finkelman, 2013)

Peringkat	Sub Kategori	%R _o	%C	Rasio H/C	Rasio O/C	Nilai Kalor (cal/g)
Gambut		0,2	50-60	0,80-1,40	0,4-0,7	
Lignit		0,3	60-70	0,80-1,20	0,2-0,5	6100-6940
Sub-bituminous	C	0,4	70-80	0,75-1,00	0,15	6940-7500
	B	0,4-0,5				
	A	0,5				
High volatile bituminous	C	0,6	80-90	0,60-0,75	0,1	7500-8060
	B	0,7				8060-8440
	A	0,8-1,1				8280-8610
Medium volatile bituminous		1,1-1,5	80-90	0,5-0,75	0,05-0,10	8440-8780
Low volatile bituminous		1,5-1,9	85-90	0,50-0,75	0,05-0,10	8670-8890
Semi-antrasit		2,0	90	0,50	0,05	8440-8780
Antrasit		3,0	>90	0,25-0,50	<0,05	8330-8670
Meta-antrasit		>4,0	>90	0,25	<0,05	

a. Penggambutan

Gambut merupakan sedimen kaya organik yang berasal dari jamur dan degradasi biopolimer tumbuhan oleh bakteri (Hatcher dan Spiker, 1988). Namun, hanya sekitar 10% bagian tumbuhan yang terakumulasi menjadi gambut. Kondisi oksidasi mendominasi pada permukaan rawa gambut, sedangkan kondisi reduksi meningkat dengan bertambahnya kedalaman. Bertambahnya kedalaman juga terjadi peningkatan keasaman dan penurunan aktivitas bakteri (Killops dan Killops, 2005).

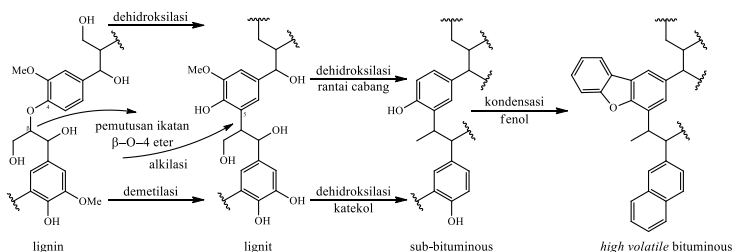
Penggambutan dimulai oleh adanya pemecahan bagian tumbuhan menjadi kecil-kecil oleh invertebrata. Adanya pemecahan tersebut sangat membantu proses degradasi oleh mikroba karena bertambahnya luas permukaan yang dapat diserang. Depolimerisasi polisakarida (hemiselulosa) oleh dekomposer kemudian diikuti oleh perubahan selulosa menjadi glukosa berlangsung selama awal penggambutan (Stout dkk., 1988). Lignin terdegradasi pada kondisi aerobik menghasilkan sejumlah gugus aromatik, fenolat dan asam karboksilat. Disamping sisa tumbuhan, hasil metabolisme mikroba dan pembusukan jamur/bakteri berkontribusi pada penumpukan materi organik (misalnya karbohidrat dari jamur). Tahap penggambutan akan menghasilkan gas seperti CH_4 , NH_3 , N_2O , N_2 , H_2S , CO_2 , serta H_2O sebagai produk samping biodegradasi (Killops dan Killops, 2005).

b. Tahap awal pematubaraan

Tahap awal pematubaraan ditandai dengan meningkatnya pelepasan unsur oksigen dalam komposisi batubara disertai kondensasi struktur cincin aromatik yang berasal dari lignin. Struktur alifatik mengalami penurunan kelimpahan dan rantainya menjadi semakin pendek (Orem dan

Finkelman, 2013). Senyawa yang mengandung nitrogen (amida) juga hilang selama tahap awal pembatubaraan, namun senyawa pirol tetap tersedia dalam batubara (Knicker dkk., 1996).

Struktur lignin mengalami reaksi selama tahap awal pembatubaraan, diantaranya: (1) pemutusan ikatan β -O-4 pada struktur eter aril, (2) demetilasi pada gugus fungsi metoksi, dan (3) reaksi dehidroksilasi (Hatcher dan Clifford, 1997). Hidrolisis gugus metoksi dan pemutusan ikatan β -O-4 menghasilkan gugus fenolat (**Gambar 2.5**). Awal pembentukan lignit ditandai dengan perubahan hampir separuh gugus metoksi menjadi gugus OH. Disamping itu, pemutusan ikatan β -O-4 yang dilanjutkan reaksi alkilasi pada C-5 menyebabkan bertambahnya gugus yang tersubstitusi pada cincin aromatik. Pembentukan batubara sub-bituminous menyertakan hilangnya oksigen melalui konversi gugus dihidroksi fenolat (katekol) menjadi gugus monohidroksi (fenol dan alkilfenol). Tahap akhir diagenesis menghasilkan batubara cokelat yang mengandung sejumlah lignin kurang dari 10% dan sebagian kecil komponen volatil dengan berat molekul rendah (Killops dan Killops, 2005).



Gambar 2.5 Reaksi pada lignin selama pembatubaraan (Hatcher dan Clifford, 1997)

c. Tahap akhir pembatubaraan

Tahap akhir pembatubaraan terjadi pada proses pemendaman yang semakin dalam. Temperatur dan tekanan menjadi faktor yang dominan dalam perubahan batubara pada tahap tersebut. Transisi dari batubara sub-bituminous menjadi *high volatile* bituminous ditandai dengan kandungan unsur oksigen yang semakin menurun, namun struktur aril-oksigennya mengalami peningkatan. Struktur tersebut dihasilkan dari kondensasi fenol menjadi aril eter/dibenzofuran (**Gambar 2.5**; Hatcher dkk., 1992). Siklisasi dan aromatisasi rantai alkil juga meningkat seiring dengan peningkatan temperatur dan tekanan. Kandungan karbon aromatik mengalami peningkatan dari 70% dalam batubara bituminous menjadi sekitar 90% dalam batubara antrasit. Reaksi dekarboksilasi mulai terjadi peningkatan selama pembentukan batubara sub-bituminous dan *high-volatile* bituminous. Terjadinya reaksi dekarboksilasi dimungkinkan akibat energi yang dibutuhkan untuk reaksi tersebut relatif rendah (Alexander dkk., 1992).

Semakin bertambahnya kedalaman, pemadatan terus berlangsung, sehingga densitasnya meningkat dan porositasnya menurun. Kandungan air dalam batubara menurun dari 95% pada gambut menjadi 1% pada antrasit. Rasio H/C menurun seiring dengan laju pembentukan batubara dengan kualitas yang lebih tinggi. Hal tersebut dikarenakan proses aromatisasi struktur sikloalkil, sehingga hidrogen terlepas kemudian berikatan dengan gugus alkil membentuk hidrogen jenuh. Dehidrasi, dekarboksilasi, demetilasi dan aromatisasi merupakan reaksi yang dominan selama tahap akhir pembatubaraan. Proses evolusi lebih jauh lagi batubara

bertransformasi menjadi antrasit serta pada saat yang sama juga terbentuk grafit dan intan (Killops dan Killops, 2005).

2.4 Biomarka

Penanda biologis atau biomarka merupakan molekul fosil, yang berarti senyawa tersebut berasal dari organisme hidup. Biomarka adalah senyawa organik kompleks yang tersusun atas karbon, hidrogen, dan unsur lain. Biomarka terdapat dalam sedimen, batuan, batubara dan minyak mentah, dimana menunjukkan sedikit atau tidak ada perubahan pada struktur dari molekul organik induknya.

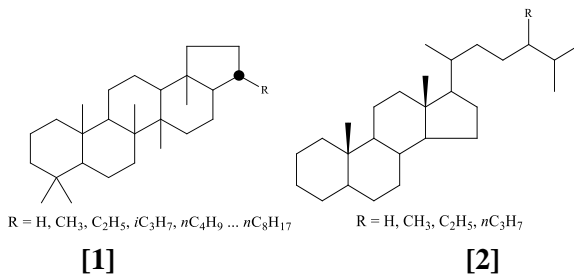
Biomarka sebagai senyawa penanda biologis lebih berguna dibandingkan senyawa lain karena struktur kompleksnya memberikan informasi mengenai asal usul, lingkungan pengendapan, dan kematangan sampel geologi. Metana dan grafit (karbon murni) kurang tepat digunakan sebagai penanda biologis karena semua senyawa organik akan menghasilkan produk tersebut apabila dipanaskan (Peters dkk., 2005).

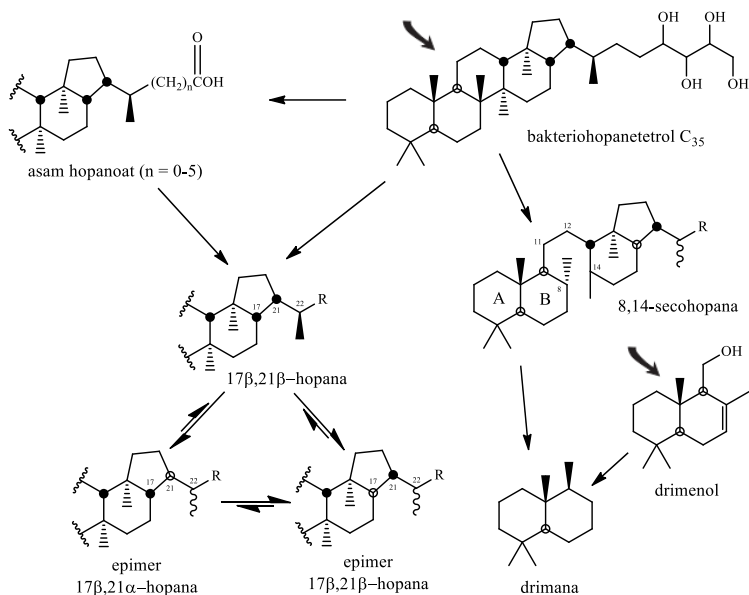
2.4.1 Biomarka sebagai Indikator Sumber

Biomarka sebagai indikator sumber dapat ditelusuri dari hilangnya gugus fungsi dan perubahan stereokimia pada senyawa prekursor. Beberapa biomarka seperti *n*-alkana dan sterana kurang memberikan informasi yang tepat untuk pengidentifikasian sumber biologisnya, karena senyawa *n*-alkana berasal dari asam lemak jenuh/tak jenuh, lapisan lilin tumbuhan, dan alkena yang terdapat pada seluruh domain kehidupan (Reitner dan Thiel, 2011; Grice dan Eiserbeck, 2013). Namun, kelimpahan karbon ganjil terhadap karbon genap (OEP/*odd-over-even predominance*) pada senyawa alkana dapat menginformasikan suatu sumber. Senyawa *n*-

alkana dengan OEP $>n\text{-C}_{22}$ mengindikasikan sumber dari tumbuhan tingkat tinggi (Eglinton dan Hamilton, 1967), sedangkan kelimpahan karbon genap $<n\text{-C}_{22}$ mengindikasikan adanya sumber fitoplankton (Blumer dkk., 1971). Kuhn dkk. (2010) melaporkan senyawa n -alkana dengan dominasi karbon genap pada rentang $n\text{-C}_{14} - n\text{-C}_{22}$ juga menunjukkan sumber dari tumbuhan darat. Degradasi kutikula dan biopolimer dari tumbuhan seperti kutan dan suberan menghasilkan n -alkana dengan berat molekul besar (40 – 100 atom karbon) pada batubara (del Rio dan Philp, 1999, Nip dkk., 1986; Tegelaar dkk., 1995).

Senyawa hopana [1] yang tergolong triterpana siklik dan sterana [2] merupakan biomarka dengan struktur siklik yang melimpah di dalam batuan sedimen, dan berasal dari bakteri dan eukariota (Ourisson dan Albrecht, 1992). Adanya hopana dalam batuan sedimen menginformasikan bahwa terdapat aktivitas bakteri selama diagenesis. Senyawa drimana dari kelompok sesquiterpana dihasilkan dari fragmen cincin-A,B senyawa secohopana dan secotriterpana melalui pemutusan ikatan C-11(12) (**Gambar 2.6**, Alexander dkk., 1984). Selain itu, drimana dalam sedimen juga dihasilkan dari reduksi drimenol (Killops dan Killops, 2005).



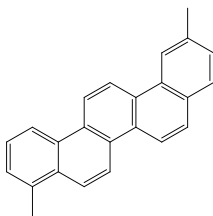


Gambar 2. 6 Transformasi bakteriohopanetetrol menjadi hidrokarbon jenuh (Killops dan Killops, 2005)

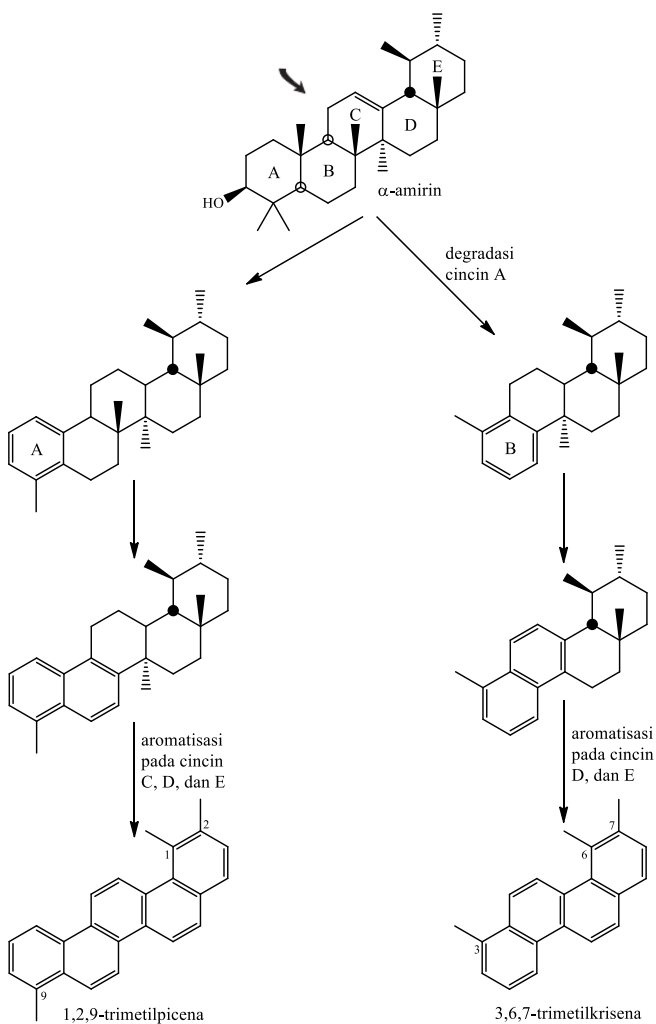
Beberapa senyawa diterpana siklik pada batubara menunjukkan kontribusi dari resin tumbuhan Gymnospermae, sedangkan triterpana siklik mengindikasikan adanya kontribusi dari tumbuhan Angiospermae (α -/ β -amirin). Angiospermae berevolusi pada periode Cretaceous dan menjadi dominan pada era Kenozoikum (Moldovan dkk., 1994). Biomarka dari Angiospermae yang paling melimpah adalah oleanoid dan lupanoid. Senyawa tersebut berasal prekursor biologis seperti α -/ β -amirin atau betulin (Whitehead, 1973; Grantham dkk., 1983).

Biomarka aromatik pentasiklik juga terdapat pada sedimen, seperti 1,2,9-trimetilpicena (berasal dari α -amirin) dan 2,9-dimetilpicena [3] (berasal dari β -amirin). Senyawa

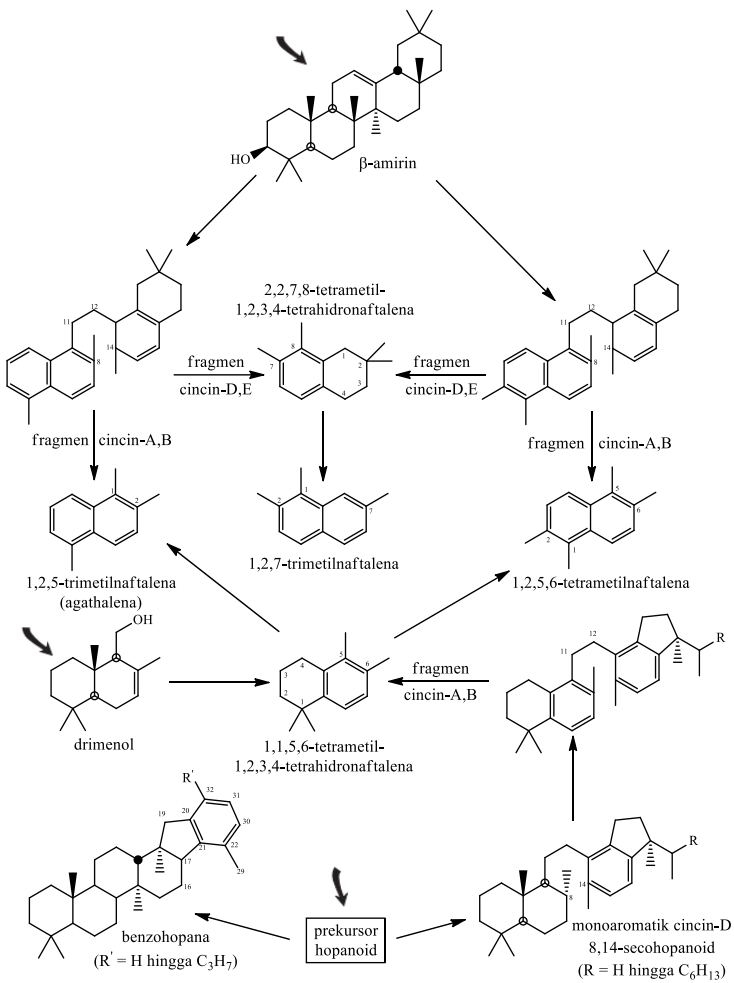
1,2,9-trimetilpicena dihasilkan oleh reaksi aromatisasi pada α -amirin. Reaksi aromatisasi α -amirin dimulai pada cincin A yang kehilangan gugus fungsinya (OH) pada C-3, dan dilanjutkan pada cincin B, C, D, dan E (**Gambar 2.7**; Laflamme dan Hites, 1979). Adanya kontribusi tumbuhan Angiospermae juga dapat diketahui dari kelimpahan 1,2,7-trimetilnaftalena dalam sedimen. Senyawa tersebut berasal dari fragmentasi cincin C β -amirin selama diagenesis (**Gambar 2.8**; Killops dan Killops, 2005).



[3]



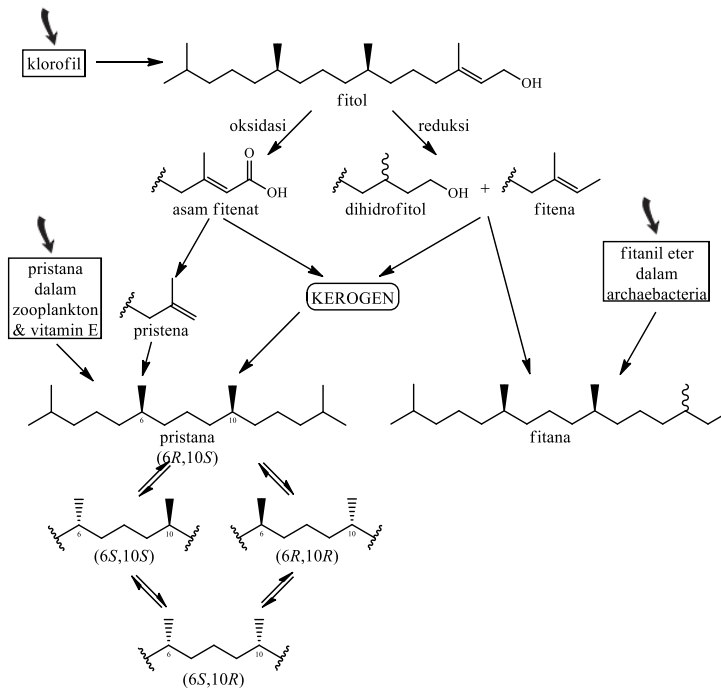
Gambar 2. 7 Reaksi aromatisasi α -amirin (Simoneit dkk., 1986)



Gambar 2. 8 Pembentukan polimetilnaftalena dari prekursor terpenoidal (Püttmann dan Villar, 1987; Strachan dkk., 1988)

2.4.2 Biomarka sebagai Indikator Lingkungan

Komposisi organisme yang berbeda pada kondisi lingkungan tertentu dapat memberikan petunjuk biomarka sebagai lingkungan pengendapan. Pembentukan sedimen kaya organik umumnya terjadi pada kondisi anoksik. Biomarka dapat memberikan informasi mengenai kondisi redoks selama diagenesis. Kondisi redoks dapat dibedakan melalui produk yang dihasilkan oleh senyawa fitol selama diagenesis. Senyawa fitol yang merupakan rantai samping dari klorofil pada kondisi oksik akan mengalami oksidasi menjadi asam fitenat, dilanjutkan dekarboksilasi menjadi pristena (C_{19}), dan terakhir tereduksi menjadi pristana. Sebaliknya, senyawa fitol tereduksi membentuk dihidrofitol, kemudian terdehidrasi menjadi fitana (C_{20}) pada kondisi anoksik. Rasio pristana terhadap fitana (Pr/Ph) dijadikan sebagai acuan untuk mengetahui kondisi redoks selama diagenesis. Kondisi lingkungan anoksik diketahui berdasarkan nilai rasio Pr/Ph <1 , sedangkan Pr/Ph >1 menunjukkan kondisi lingkungan oksik (Didyk dkk., 1978). Selain itu, rasio Pr/Ph juga digunakan sebagai indikator kematangan termal. Rasio Pr/Ph bertambah seiring meningkatnya kematangan termal batubara (Didyk dkk., 1978; Zetra dkk., 2016). Skema reaksi oksidasi dan reduksi senyawa fitol selama tahap diagenesis digambarkan pada **Gambar 2.9**.



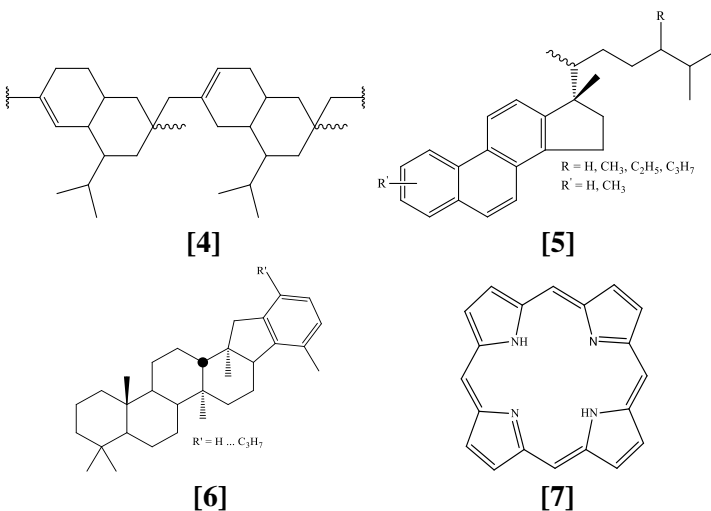
Gambar 2. 9 Proses diagenesis senyawa fitol dan isomerisasi pristana (Killops dan Killops, 2005)

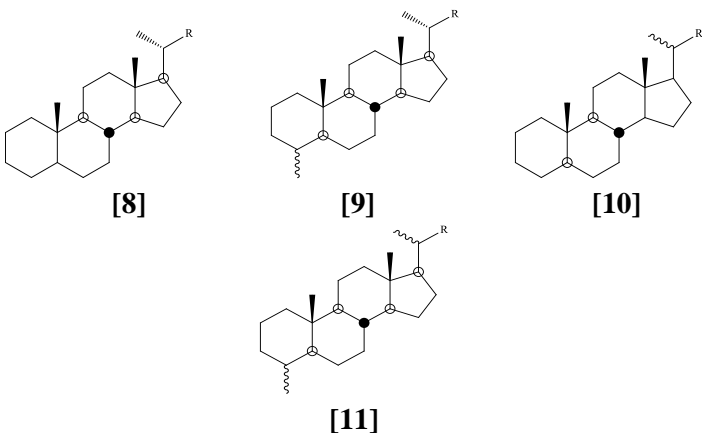
2.4.3 Biomarka sebagai Indikator Kematangan Termal

Kematangan termal diartikan sebagai suatu tingkatan reaksi dengan adanya pengaruh temperatur yang mengubah materi organik menjadi batubara, minyak bumi, ataupun gas. Proses kematangan materi organik digolongkan menjadi belum matang, matang, dan lewat matang atau sering juga diistilahkan dengan batubara peringkat rendah, sedang, dan tinggi. Materi organik belum matang menunjukkan suatu materi organik yang masih mengalami proses diagenesis. Materi organik dikatakan matang apabila sudah memasuki proses katagenesis, dimana

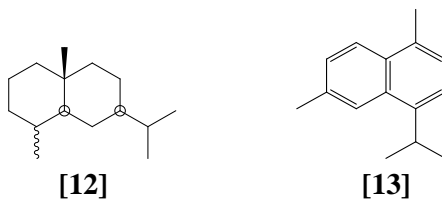
mulai didominasi oleh faktor temperatur. Materi organik lewat matang telah mengalami pemanasan yang sangat tinggi sehingga residunya memiliki sedikit kandungan hidrogen (Tissot dan Welte, 1984).

Kenaikan temperatur selama pemendaman mengakibatkan terjadinya isomerisasi menuju konfigurasi yang lebih stabil. Konfigurasi isomer mulai terjadi selama diagenesis. Beberapa biomarka dapat digunakan sebagai parameter kematangan, diantaranya terpana, polikadinena [4], sterana [2], aromatik steroid [5], aromatik hopanoid [6], dan porfirin [7]. Awal diagenesis sterana dan 4-metilsterana terdapat dalam bentuk sterana (20*R*) [8] dan 4-metilsterana (20*R*) [9], selanjutnya akan mengalami isomerisasi menjadi sterana (20*R*/20*S*) [10] dan 4-metilsterana (20*R*/20*S*) [11] dengan kelimpahan isomer 20*R* dan 20*S* yang hampir sama selama kenaikan temperatur.



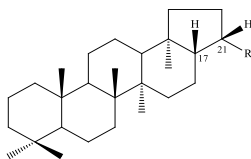


Resin tumbuhan tingkat tinggi merupakan salah satu sumber hidrokarbon dengan kerangka sesquiterpenoid siklik, misalnya eudesmana [12]. Senyawa sesquiterpenoid kurang volatil dan bertahan selama diagenesis. Akhir diagenesis akan dihasilkan hidrokarbon aromatik, yaitu kadalena [13] melalui reaksi reduksi dan aromatisasi pada sesquiterpen siklik (Simoneit dkk., 1986).

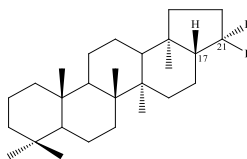


Senyawa hopana dapat digunakan sebagai indikator kematangan termal. Hal tersebut ditinjau dari konfigurasi isomernya pada C-17 dan C-21. Senyawa hopana dengan konfigurasi isomer $17\beta,21\beta$ [14] yang kurang stabil tersedia

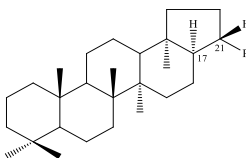
pada awal diagenesis. Konfigurasi isomer tersebut akan terkonversi menjadi $17\beta,21\alpha$ [15] atau $17\alpha,21\beta$ [16] seiring meningkatnya temperatur. Senyawa hopana dengan konfigurasi $17\alpha,21\beta$ [16] melimpah dalam material organik yang matang (Seifert dan Moldowan, 1980).



[14]



[15]



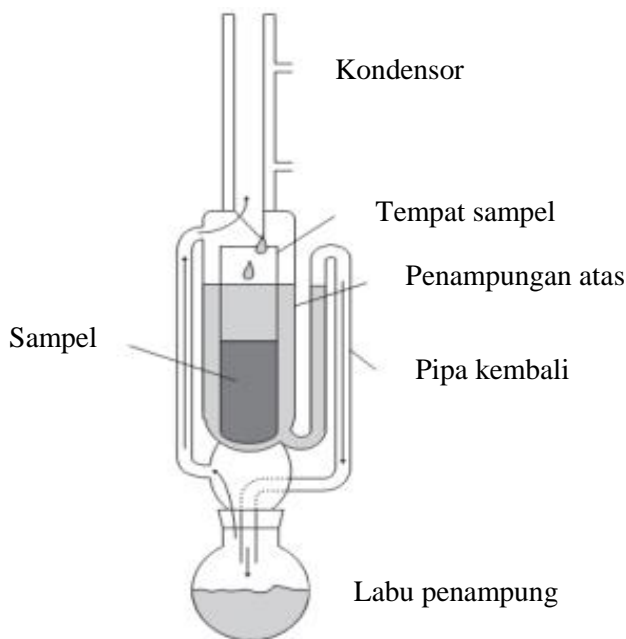
[16]

Meningkatnya kematangan batubara juga dapat dilihat dari melimpahnya senyawa dengan kerangka aromatik tanpa gugus fungsi (Teichmüller dan Teichmüller, 1968; Hazai dkk., 1989). Senyawa monoaromatik pentasiklik sangat melimpah dalam batubara coklat, sedangkan poliaromatik bi- dan trisiklik (alkilnaftalena dan alkilfenantrena) sangat sedikit/tidak tersedia. Sebaliknya, batubara bituminous yang memiliki kematangan lebih tinggi dari pada batubara coklat mengandung alkilnaftalena dan alkilfenantrena dengan kelimpahan yang tinggi (Hayatsu dkk., 1978; Radke dkk., 1990).

2.5 Metode Penelitian

2.5.1 Ekstraksi Padat-Cair

Ekstraksi merupakan pemisahan senyawa dari campuran padatan atau cairan yang didasarkan pada prinsip kelarutan zat terhadap pelarutnya. Terdapat jenis ekstraksi berdasarkan fasenya, yaitu ekstraksi padat-cair, ekstraksi cair-cair, dan ekstraksi gas-cair (absorpsi). Ekstraksi padat-cair merupakan jenis ekstraksi yang salah satunya digunakan untuk analisis batubara. Ekstraksi soxhlet konvensional yang paling banyak digunakan untuk jenis ekstraksi padat-cair. Selama ekstraksi, tempat sampel akan terisi oleh pelarut yang terkondensasi. Pelarut bersama zat terlarutnya akan melewati pipa menuju labu penampung (**Gambar 2.10**). Proses tersebut akan berlangsung kembali hingga akhir ekstraksi (Luque de Castro dan Ayuso, 2000). Ekstraksi soxhlet berlangsung secara kontinu hingga konsentrasi komponen organik yang terekstrak meningkat (Harvey, 2000).



Gambar 2. 10 Seperangkat alat soxhlet

2.5.2 Kromatografi Gas-Spektrometri Massa (KG-SM)

Kromatografi merupakan teknik untuk pemisahan komponen kimia dalam campuran kompleks. Campuran kompleks dibawa melewati fase diam oleh aliran fase gerak, dan pemisahannya didasarkan atas perbedaan laju migrasi diantara komponen fase geraknya. Metode kromatografi dibagi menjadi dua jenis, yaitu kromatografi planar dan kromatografi kolom. Pada kromatografi kolom, fase diam berada dalam tabung sempit dan fase geraknya didorong menuju tabung dengan adanya tekanan/gravitasi (Skoog dkk., 2014).

Kromatografi gas (KG) merupakan jenis kromatografi kolom dimana fase geraknya berupa gas pembawa yang inert

seperti helium/nitrogen dan fase diamnya berupa cairan yang melekat pada padatan pendukung yang berada dalam tabung. Komponen sampel yang terpisah-pisah terelusi dari kolom KG akan dideteksi oleh detektor. Detektor yang paling banyak digunakan adalah spektrometer massa. Oleh karena menggunakan detektor spektrometer massa, maka teknik tersebut disebut kromatografi gas-spektroskopi massa (KG-SM). Bagian kromatografi gas memisahkan senyawa berdasarkan volatilitasnya oleh adanya aliran gas inert (fase gerak) yang membawa sampel menuju fase diam dalam kolom. Senyawa yang telah terpisah akan ditangkap oleh detektor spektrometer massa dan terfragmentasi akibat ionisasi menghasilkan ion molekul (M^+). Ion molekul dapat dipecah lagi menjadi fragmen-fragmen yang lebih kecil sehingga terbentuk pola fragmentasi berurutan berdasarkan massanya. Seperti halnya waktu retensi, pola fragmentasi memberikan informasi suatu ciri dari sampel (Hussain dan Maqbool, 2014).

Selected ion monitoring (SIM) merupakan suatu cara interpretasi data KG-SM untuk analisa biomarka. Satu ion dengan m/z tertentu dan waktu retensi dari kromatografi gas digunakan untuk memperkirakan struktur senyawa. Ion tertentu pada metode SIM untuk pengamatan biasanya yang paling melimpah dalam spektrum massa yang disebut puncak dasar. Identifikasi senyawa dengan spektra massa lengkap dapat digunakan cara Full-scan. Full-scan dapat merekam ratusan ion setiap kali scan dibandingkan dengan cara SIM. Interpretasi dengan cara SIM hanya menampilkan kromatogram dari ion terseleksi untuk satu jenis senyawa. Namun, SIM lebih sering digunakan dari pada Full-scan untuk kebutuhan analisis biomarka secara kuantitatif (Peters dkk., 2005). Puncak dasar dari beberapa senyawa dapat dilihat pada **Tabel 2.2**.

Tabel 2. 2 Karakterisasi puncak dasar beberapa senyawa

No.	Senyawa	Puncak dasar (<i>m/z</i>)	Referensi
1.	Naftalena dan Alkilnaftalena	128, 142, 156, 170, 184, 198	van Aarssen dkk., 1999; Armstroff dkk., 2006
2.	Kadalena	183	Romero- Sarmiento dkk., 2011
3.	Ionena	159	Wang dan Simoneit, 1990
4.	Kalamena	159	Sonibaire dkk., 2012
5.	Tetrahidrokadalena	187	Sonibaire dkk., 2012
6.	Fenantrena dan alkilfenantrena	178, 192, 206, 220	Armstroff dkk., 2006
7.	Antrasena dan metilantrasena	178, 192	Smith dkk., 1995
8.	Retena	219	Romero- Sarmiento dkk., 2011
9.	2,2,9-trimetil- 1,2,3,4- tetrahidropicena	324	Chaffee dan Fookes, 1988
10.	2,9-dimetilpicena	306	Chaffee dan Fookes, 1988

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Alat dan Bahan Penelitian

3.1.1 Alat

Peralatan yang digunakan pada penelitian ini adalah seperangkat alat distilasi fraksinasi, seperangkat alat *soxhlet extractor*, seperangkat alat rotary evaporator vakum, alat penggerus (penumbuk), alat pengayak (200 mesh), pipet Pasteur, gelas ukur, gelas beker, labu erlenmeyer, cawan penguap, spatula, neraca analitik, oven, botol vial, seperangkat alat kromatografi kolom, dan seperangkat alat kromatografi gas yang digabung dengan spektroskopi massa (KG-SM).

3.1.2 Bahan

Terdapat dua sampel batubara yang digunakan pada penelitian ini yang diambil dari wilayah penambangan Sawahlunto, Sumatra Barat, masing-masing diberi label sampel A dan sampel B. Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini antara lain kertas saring, gas nitrogen, aluminium foil, *molecular sieve*, kapas, pasir laut, silika gel GF₂₅₄, dan pelarut organik yaitu aseton p.a, metanol p.a, kloroform p.a, *n*-heksana p.a, diklorometana p.a.

3.2 Prosedur Penelitian

3.2.1 Preparasi Bahan dan Alat

Semua bahan dan alat yang digunakan dalam penelitian ini harus dikondisikan secara geokimia, dengan prosedur sebagai berikut:

- Peralatan yang terbuat dari kaca seperti labu distilasi, labu penampung distilasi, labu *soxhlet*, kolom *soxhlet*, labu evaporator, gelas ukur, gelas beker, labu erlenmeyer, botol

vial, kolom, dan beberapa alat lain yaitu alat penumbuk, ayakan, cawan penguap, spatula dicuci dengan air, lalu dibilas dengan aseton dilanjutkan diklorometana untuk penghilangan sisa lemak. Semua peralatan yang telah kering dibungkus dan ditutup dengan aluminium foil selama penyimpanan sebelum digunakan.

- Semua pelarut dalam penelitian ini, yaitu aseton p.a, metanol p.a, kloroform p.a, *n*-heksana p.a, dan diklorometana p.a dimurnikan dengan metode distilasi fraksinasi. *Molecular sieve* digunakan pada proses pemurnian pelarut sebagai penyerap air.
- Pipet Pasteur, kapas, pasir laut, dan silika gel GF₂₅₄ dicuci dengan pelarut kloroform selama 48 – 72 jam dalam seperangkat alat soxhlet, kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 110 °C. Alat dan bahan yang kering disimpan dalam wadah kaca yang telah dicuci secara geokimia.

3.2.2 Uji Nilai Kalori

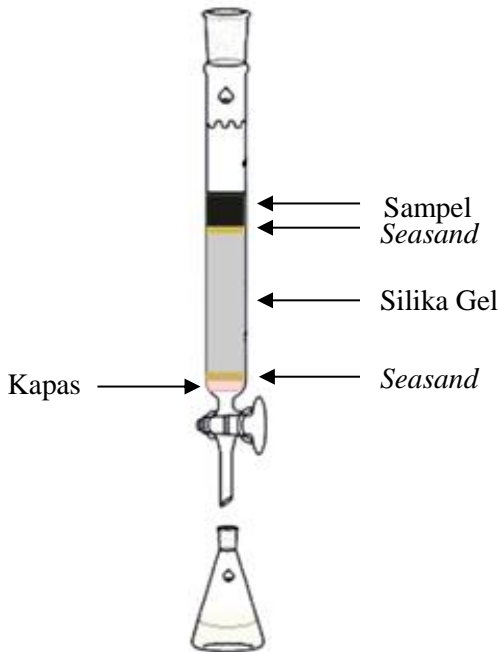
Sebanyak 0,5 gram masing-masing sampel A dan B batubara Sawahlunto yang telah ditumbuk halus dan diayak berukuran 200 mesh dilakukan pengujian nilai kalori dengan bomb kalorimeter. Pengujian nilai kalori dilakukan di Laboratorium Energi dan Lingkungan – Lembaga Penelitian dan Pengabdian Masyarakat Institut Teknologi Sepuluh Nopember. Nilai kalori yang didapat biasanya dinyatakan dalam British thermal units per pound (Btu/lb), kalori per gram (cal/g) atau joule per gram (J/g). Hasil pengujian nilai kalori dapat digunakan untuk mengklasifikasikan peringkat batubara (Speight, 2005).

3.2.3 Ekstraksi

Dua sampel batubara (sampel A dan sampel B) ditumbuk halus kemudian diayak dengan ayakan berukuran 200 mesh untuk memperoleh butiran batubara yang halus dan seragam. Sebanyak 50 gram masing sampel A dan B batubara halus diambil untuk proses ekstraksi. Ekstraksi dilakukan dengan metode soxhlet. Pelarut yang digunakan dalam ekstraksi adalah campuran azeotrop aseton, metanol, dan kloroform dengan perbandingan volume masing-masing 47% : 23% : 30% (Amijaya dkk., 2006). Proses ekstraksi berlangsung selama 10 hari, kemudian hasil ekstraksi diuapkan pelarutnya dengan penggunaan seperangkat alat rotary evaporator vakum. Ekstrak batubara kering ditimbang dan disimpan dalam botol vial untuk analisis selanjutnya.

3.2.4 Fraksinasi

Ekstrak batubara sebanyak 500 mg dilarutkan dalam pelarut kloroform dan metanol, kemudian diimpregnasi dalam silika gel GF₂₅₄. Fraksinasi ekstrak batubara dilakukan dengan kromatografi kolom berdasarkan metode Schwarzbauer dkk. (2000), silika gel dibuat bentuk bubuk dalam pelarut *n*-heksana sebagai fasa diam. Sebagai fasa gerak (eluen) digunakan pelarut organik berdasarkan sistem gradien pelarut. Urutan bahan-bahan penyusun dalam kolom berturut-turut yaitu kapas, pasir laut, bubuk silika gel dalam pelarut *n*-heksana, pasir laut, sampel yang telah diimpregnasi dalam silika gel (**Gambar 3.1**).



Gambar 3. 1 Kromatografi kolom

Ekstrak sampel dipisahkan menjadi empat fraksi melalui kromatografi kolom dengan campuran *n*-heksana dan diklorometana sebagai eluen. Fraksi satu diperoleh dengan *n*-heksana sebagai eluen dan didapatkan eluat berwarna kuning. Fraksi dua diperoleh dengan campuran *n*-heksana dan diklorometana (95:5 v/v), fraksi tiga dengan eluen *n*-heksana : diklorometana (90:10 v/v), dan fraksi empat dengan eluen *n*-heksana : diklorometana (40:60 v/v). Fraksi 2, 3, dan 4 didapatkan eluat yang berwarna jingga. Setiap fraksi diuapkan

pelarutnya dengan alat rotary evaporator vakum dan dipekatkan atau dikeringkan dengan aliran gas N₂, kemudian disimpan dalam botol yang telah dikondisikan secara geokimia untuk analisis selanjutnya.

3.2.5 Identifikasi Biomarka dengan Kromatografi Gas – Spektrometri Massa (KG-SM)

Identifikasi biomarka dengan metode Kromatografi Gas-Spektroskopi Massa (KG-SM) dilakukan sesuai kondisi operasional sebagai berikut: Sampel dilarutkan dalam pelarut diklorometana, kemudian diambil sebanyak 1 µL melalui *syringe* untuk disuntikkan ke KG-SM Hewlett Packard 5890 Series II yang dilengkapi dengan kolom kombinasi silika dan film HP-5 30 m x 0.25 mm x 0,25 µm. Gas pembawanya adalah Helium dengan laju alir 1,2 mL/menit. Temperatur diprogram pada 70 °C (1 menit), 70 °C – 150 °C dengan laju 10 °C/menit, 150 °C – 180 °C dengan laju 1 °C/menit, 180 °C – 300 °C dengan laju 5 °C/menit, temperatur isothermal pada 300 °C selama 7 menit. Spektrometer massa dioperasikan pada Hewlett Packard 5972 Series Mass Selective Detector dengan energi elektron 70 eV.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Ekstraksi dan Fraksinasi Batubara

Dua sampel batubara Sawahlunto, yaitu Sampel A dan B diperoleh padatan ekstrak organik total masing-masing sebanyak 3,6096 g (7,19%) dan 2,8263 g (5,63%). Sebanyak 500 mg padatan ekstrak organik total dari masing-masing sampel dilakukan fraksinasi dengan metode kromatografi kolom. Fraksinasi sampel A diperoleh fraksi A1 (37,5 mg), fraksi A2 (11 mg), fraksi A3 (4,7 mg), dan fraksi A4 (67,8 mg). Fraksinasi sampel B diperoleh fraksi B1 (45,7 mg), fraksi B2 (4,7 mg), fraksi B3 (13,9 mg), dan fraksi B4 (60,8 mg). Fraksi A1 dan B1 dianalisis dengan KG-SM untuk identifikasi senyawa aromatik.

4.2 Klasifikasi Batubara Sawahlunto

Sampel A dan B batubara Sawahlunto diuji nilai kalorinya dengan bomb kalori meter. Nilai kalori yang diperoleh dapat digunakan untuk penentuan peringkat kematangan batubara. Hasil pengujian menunjukkan sampel A dan B memiliki nilai kalori masing-masing sebesar 7472 kalori/gram dan 7731 kalori/gram. Sampel A dan B batubara Sawahlunto diklasifikasikan sebagai batubara dengan peringkat sub-bituminous menurut **Tabel 2.1**, dimana menunjukkan batubara yang menuju proses matang (medium).

4.3 Identifikasi Struktur Biomarka Aromatik

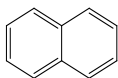
Biomarka aromatik dalam batubara Sawahlunto diidentifikasi berdasarkan fragmentogram spesifik yang dipublikasikan pada penelitian sebelumnya (Wang dan

Simoneit, 1991; Stout, 1992; Smith dkk., 1995; Stojanović dkk., 2001; Tuo dan Philp, 2005; Armstroff dkk., 2006; Widodo dkk., 2009; Romero-Sarmiento dkk., 2011; Li dkk., 2012; Sonibaire dkk., 2012; Fabiańska dan Kurkiewicz, 2013; Mallick dkk., 2014; Fang dkk., 2015). Kelompok senyawa aromatik yang teridentifikasi dalam sampel A dan B batubara Sawahlunto adalah naftalena dengan kerangka sesquiterpenoid, fenantrena dengan kerangka diterpenoid, senyawa sesterterpenoid tetrasiklik, dan senyawa triterpenoid pentasiklik.

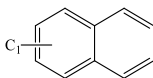
Kelompok senyawa steroid tidak ditemukan dalam batubara Sawahlunto. Hal tersebut sesuai dengan penelitian Anggayana (1996) pada beberapa batubara Periode Tersier Indonesia. Tidak terdapatnya senyawa steroid dalam batubara dikarenakan komponen tersebut terlepas/tergabung bersama matriks terlarut selama tahap diagenesis (Chaffee dkk., 1986). Senyawa steroid yang tidak terdapat dalam batubara juga dimungkinkan oleh ketiadaan/tidak berubahnya prekursor menjadi sterana atau sterene (Lu dan Kaplan, 1992).

4.3.1 Kelompok Biomarka Naftalena

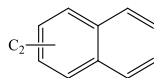
Keberadaan kelompok senyawa naftalena diidentifikasi berdasarkan fragmentogram spesifik dari naftalena [17] (m/z 128), metilnaftalena [18] (MN, m/z 142), dimetilnaftalena [19] (DMN, m/z 156), trimetilnaftalena [20] (TMN, m/z 170), tetrametilnaftalena [21] (TeMN, m/z 184), pentametilnaftalena [22] (PMN, m/z 198), kadalena [23], isokadalena [24] (m/z 183), ionena [25], kalamena [26], dan 5,6,7,8-tetrahidrokadalena [27] (m/z 187). Distribusi senyawa turunan naftalena digambarkan pada **Gambar 4.1** untuk sampel A dan **Gambar 4.2** untuk sampel B.



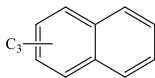
[17]



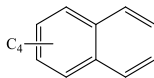
[18]



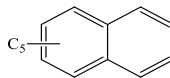
[19]



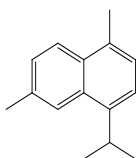
[20]



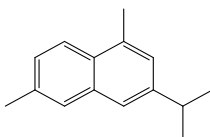
[21]



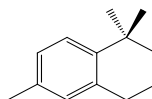
[22]



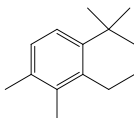
[23]



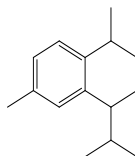
[24]



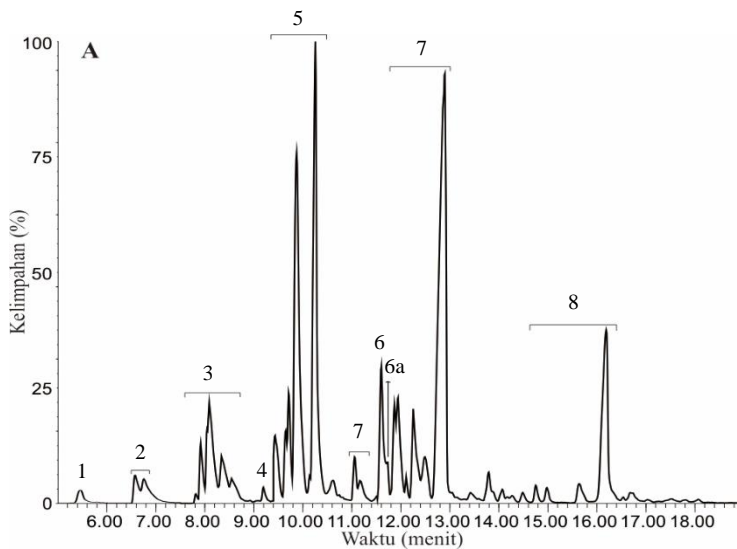
[25]



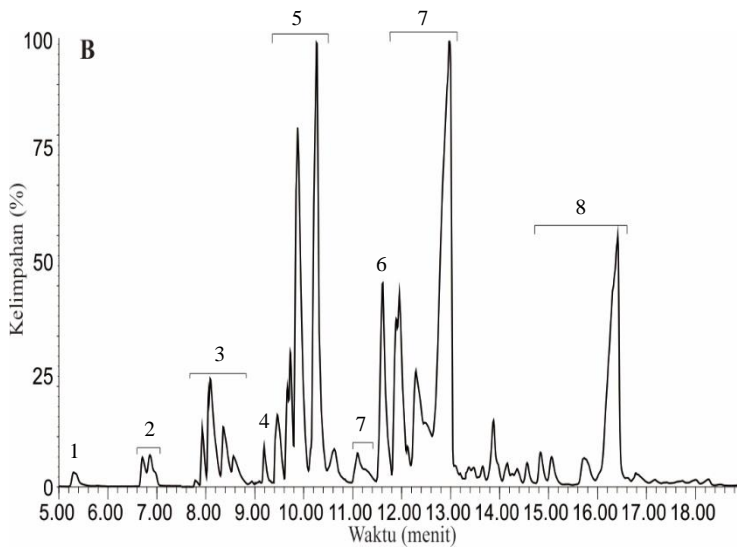
[26]



[27]



Gambar 4. 1 Distribusi kelompok senyawa naftalena sampel A

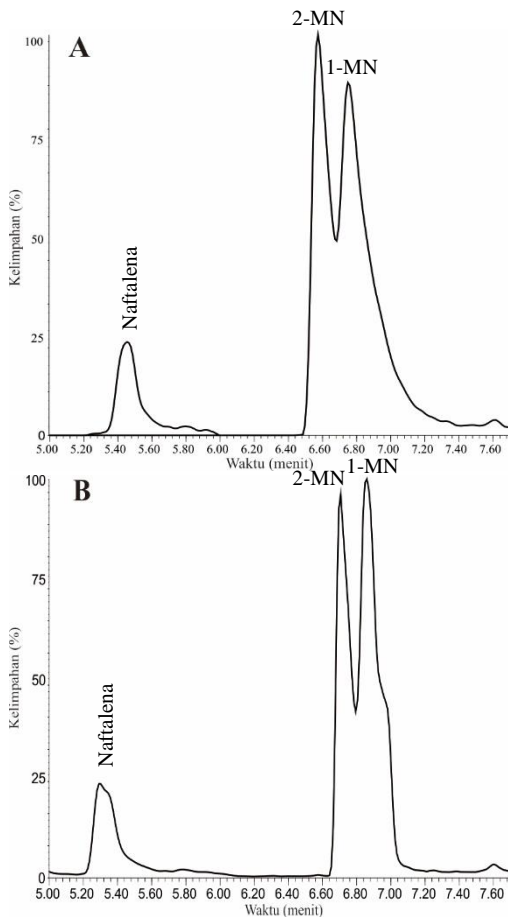


Gambar 4. 2 Distribusi kelompok senyawa naftalena sampel B

Daftar puncak dasar kelompok senyawa turunan naftalena pada **Gambar 4.1** dan **Gambar 4.2** dituliskan dalam **Tabel 4.1**.

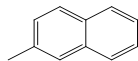
Tabel 4. 1 Kelompok senyawa turunan naftalena

No. Puncak	Puncak dasar (<i>m/z</i>)	Nama senyawa
1	128	Naftalena
2	142	MN
3	156	DMN
4	159	Kalamena
5	170	TMN
6	183	Kadalena
6a	183	Isokadalena
7	184	TeMN
8	198	PMN

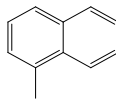


Gambar 4. 3 Distribusi naftalena (m/z 128) dan metilnaftalena (m/z 142) sampel A dan sampel B

Distribusi keberadaan senyawa naftalena dan metilnaftalena dari kedua sampel batubara Sawahlunto dapat dilihat pada **Gambar 4.3**. Sampel A memiliki kelimpahan 2-metilnaftalena [28] (2-MN) terhadap 1-metilnaftalena [29] (1-MN) lebih tinggi dibandingkan sampel B.



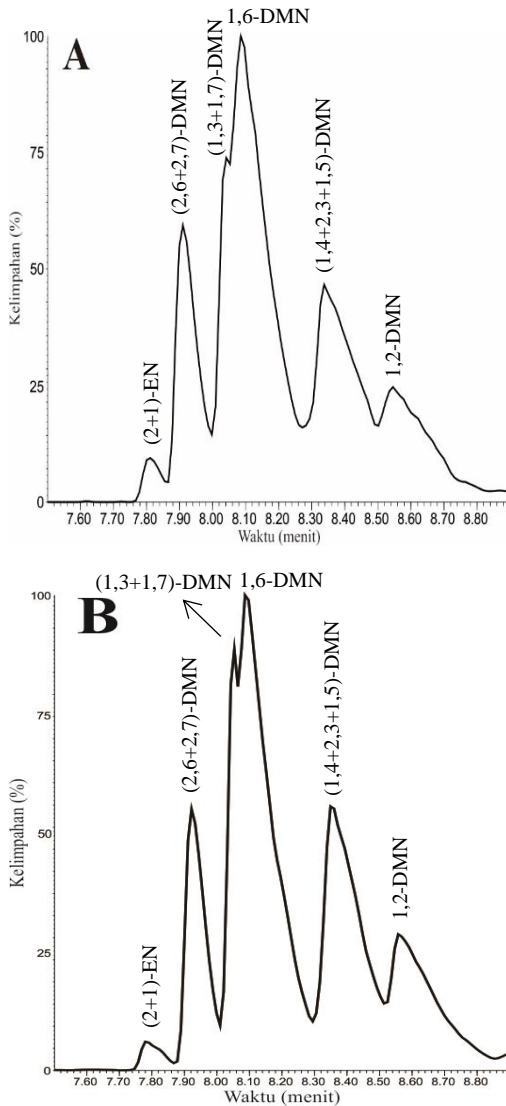
[28]



[29]

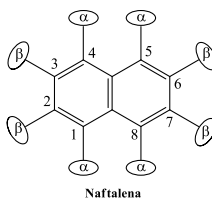
Sampel dengan kematangan rendah ditunjukkan oleh dominasi 2-MN terhadap 1-MN (Armstroff dkk., 2006). Tingginya intensitas puncak 2-MN terhadap 1-MN pada sampel A dibandingkan sampel B menunjukkan bahwa batubara pada sampel A memiliki kematangan lebih rendah dari pada sampel B. Sampel A yang merupakan batubara proses menuju matang memiliki kelimpahan 2-MN yang lebih tinggi dibandingkan 1-MN dimungkinkan karena terdapat masukan sumber lain pada konsentrasi 2-MN. Hal tersebut sesuai dengan penelitian Borrego dkk. (1997) yang mengamati adanya kelimpahan 2-MN yang tinggi dalam sampel menuju tingkat matang.

Senyawa dimetilnaftalena (DMN) dalam kedua sampel batubara Sawahlunto diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 156 dapat dilihat pada **Gambar 4.4**.



Gambar 4. 4 Distribusi DMN dalam sampel A dan sampel B berdasarkan fragmentogram m/z 156

Terdapat 10 kemungkinan isomer pada struktur DMN, yaitu 1,2; 1,3; 1,4; 1,5; 1,6; 1,7; 1,8; 2,3; 2,6; dan 2,7 seperti pada **Gambar 4.5**. Gugus metil yang tersubstitusi pada posisi β (C-2, C-3, C-6, atau C-7) lebih stabil dibandingkan pada posisi α (C-1, C-4, C-5, atau C-8). Kematangan materi organik ditunjukkan oleh dominasi isomer yang lebih stabil. Kestabilan ditentukan oleh efek sterik antara gugus metil dan substituen (atom H atau gugus metil lainnya) pada atom C yang berdekatan dalam sistem cincin. Semakin besar jarak antar substituenya, efek sterik yang terjadi semakin kecil sehingga semakin tinggi kestabilannya (Killops dan Killops, 2005). Substitusi gugus metil pada atom C- α memberikan reaktivitas yang lebih tinggi dibandingkan isomer lainnya (**Gambar 4.5**). Isomer β dengan reaktivitas yang lebih rendah akan lebih bertahan dengan kenaikan kematangan termal (Killops dan Killops, 2005; Radke dkk., 1984; Nabbefeld dkk., 2010).



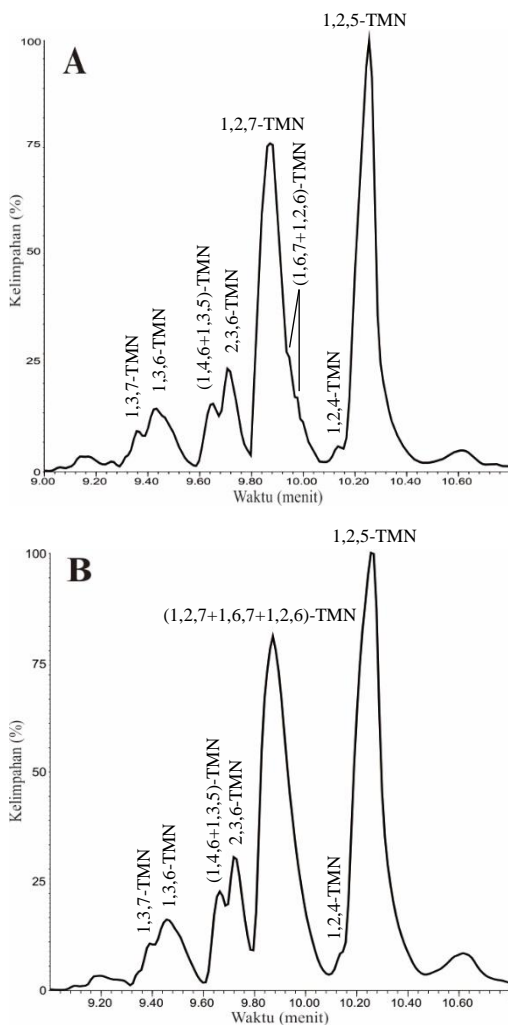
Gambar 4. 5 Struktur dan efek sterik pada alkilnaftalena

Susunan yang paling stabil pada DMN adalah metil yang tersubstitusi pada C-2 dan C-6 atau C-7 (Killops dan Killops, 2005). Kedua sampel batubara Sawahlunto memiliki kelimpahan isomer DMN stabil (2,6- dan 2,7-DMN) lebih rendah dibandingkan isomer DMN lainnya yang kurang stabil dimana mengindikasikan batubara yang belum matang. Alexander (1994) mengamati peningkatan kelimpahan 1,6-

DMN terhadap 1,3- dan 1,7-DMN bersamaan dengan reaksi isomerisasi kadalena oleh adanya pengaruh pemanasan dan bertambahnya kedalaman. Senyawa DMN dalam kedua sampel menunjukkan distribusi yang hampir sama. Intensitas puncak 1,6-DMN yang tinggi terhadap 1,3- dan 1,7-DMN serta rendahnya kelimpahan 2,6- dan 2,7-DMN (**Gambar 4.4**) mengindikasikan sampel A dan B batubara Sawahlunto proses menuju tingkat matang.

Senyawa trimetilnaftalena (TMN) dalam kedua sampel batubara Sawahlunto diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 170 dapat dilihat pada **Gambar 4.6**.

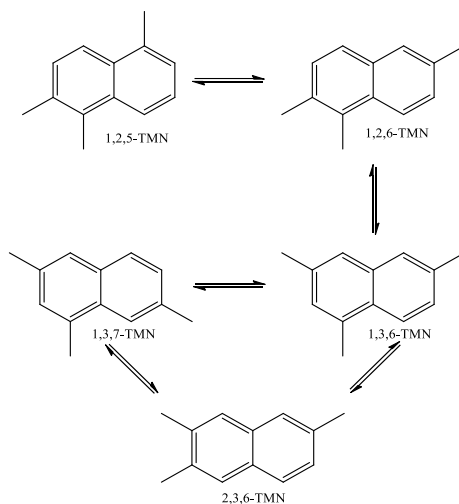
Keberadaan senyawa 1,2,7-TMN menunjukkan sumber berasal dari senyawa β -amirin yang terdapat pada tumbuhan Angiospermae. Senyawa triterpenoid pentasiklik dengan kerangka oleana (β -amirin) mengalami degradasi menghasilkan 1,2,5- dan 1,2,7-TMN (Strachan dkk., 1988). Senyawa 1,2,5-TMN juga berasal dari diterpenoid yang terdapat dalam konifera, seperti asam agatat melalui reaksi aromatisasi (Strachan dkk., 1988). Anderson dan Müller (1975) mengidentifikasi keberadaan beberapa genus tumbuhan konifera, diantaranya *Dacrydium*, *Podocarpus*, dan famili Burseraceae pada lingkungan pengendapan gambut di Kalimantan sebelah Barat Daya. Genus *Dacrydium* merupakan hutan rawa gambut yang menonjol di daerah Sumatra (Amijaya dkk., 2006).



Gambar 4. 6 Distribusi TMN dalam sampel A dan sampel B berdasarkan fragmentogram m/z 170

Isomer gugus metil pada posisi- α (1,4,5, atau 8) untuk DMN dan TMN mengalami pergeseran ke posisi- β (2,3,6, atau

7) melalui reaksi isomerisasi seiring bertambahnya kedalaman dan kematangan. Sehingga, batubara dengan kematangan yang tinggi akan memiliki distribusi isomer DMN dan TMN dengan gugus metil yang tersubstitusi pada posisi- β (Strachan dkk., 1988). **Gambar 4.7** memuat contoh reaksi isomerisasi senyawa 1,2,5-TMN yang memiliki gugus metil tersubstitusi pada posisi- α (posisi 1 dan 5) yang kurang stabil mengalami pergeseran gugus metil menghasilkan 2,3,6-TMN yang lebih stabil.

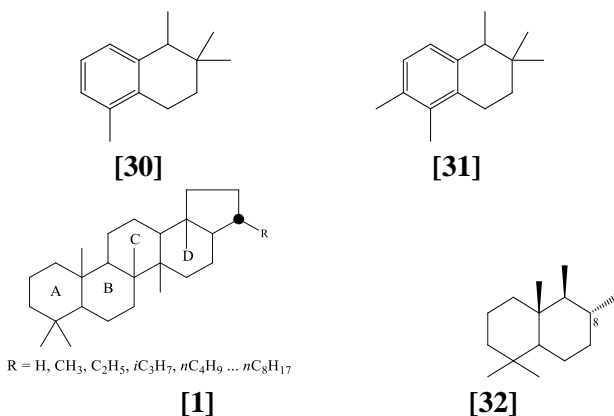


Gambar 4. 7 Skema reaksi isomerisasi 1,2,5-TMN menjadi isomer TMN yang lebih stabil

Intensitas senyawa 2,3,6-TMN dalam kedua sampel pada **Gambar 4.6** terlihat lebih tinggi dibandingkan senyawa 1,3,7- dan 1,3,6-TMN. Distribusi tersebut menunjukkan bahwa kedua sampel telah mengalami proses kematangan termal,

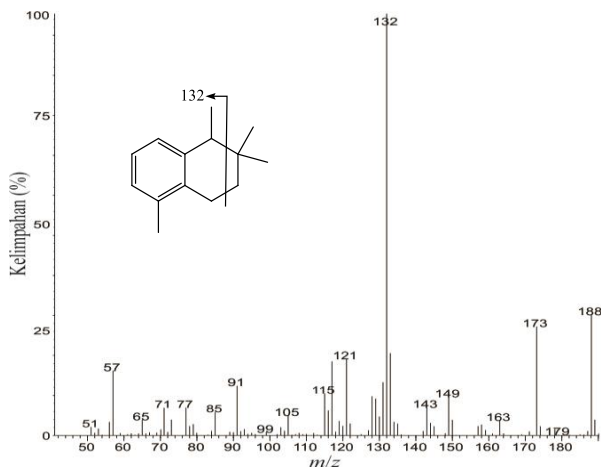
namun tingkat kematangannya belum terlalu tinggi karena masih tingginya intensitas 1,2,5-TMN.

Degradasi β -amirin melalui 8,14-secotriterpenoid akan menghasilkan produk 1,2,5,6-TeMN (Püttmann dan Villar, 1987). Selain β -amirin, sekohopana monoaromatik merupakan prekursor untuk 1,2,5-TMN dan 1,2,5,6-TeMN (**Gambar 2.8**; Püttmann dan Villar, 1987). Senyawa 1,2,6-TMN, 1,2,5,7- dan 1,2,3,5-TeMN terbentuk dari senyawa 1,2,2,5-tetrametiltetralin **[30]** dan 1,2,2,5,6-pentametiltetralin **[31]** yang berasal dari prekursor hopanoid (Alexander dkk., 1992). Senyawa hopanoid **[1]** selama diagenesis akan mengalami degradasi dan menghasilkan 8 β (H) drimana **[32]** dari fragmen cincin A/B (Alexander dkk., 1984).



Adanya penataan ulang dan aromatisasi struktur **[32]** akan menghasilkan senyawa 1,2,2,5,6-pentametiltetralin **[31]** dan 1,2,2,5-tetrametiltetralin **[30]** yang terdapat sebagai campuran rasemat. Alexander dkk. (1992) mencatatkan bahwa pemanasan 1,2,2,5-tetrametiltetralin **[30]** pada suhu tinggi akan

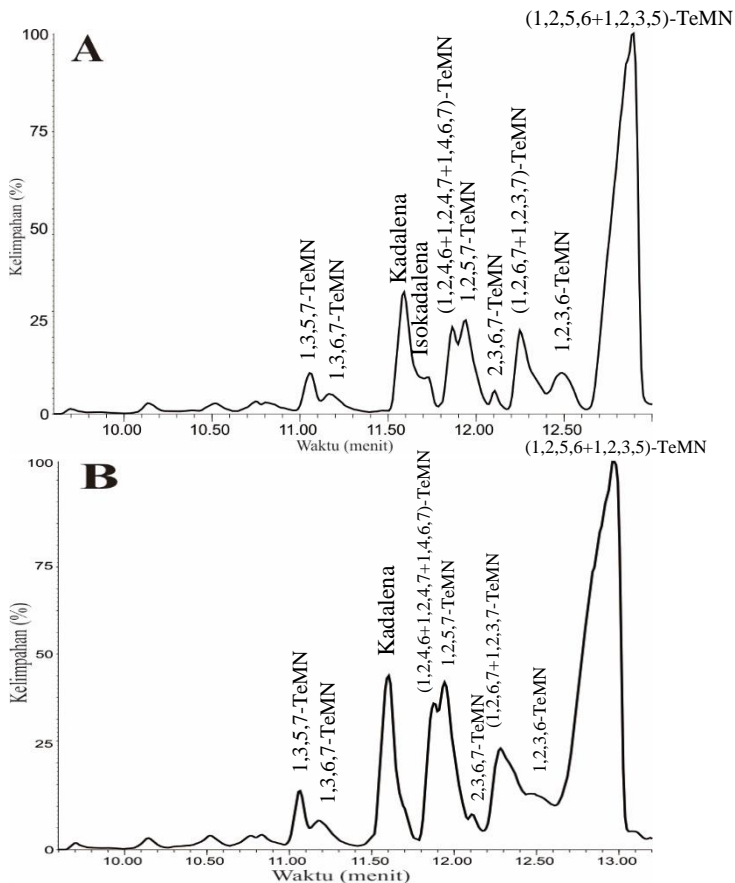
menghasilkan 1,2,3,5-TeMN dan 1,2,5-TMN. Senyawa 1,2,2,5,6-pentametiltetralin [31] dengan kondisi yang sama akan menghasilkan 1,2,5,7-TeMN dan 1,2,6-TMN sebagai produk utama. Keberadaan senyawa 1,2,2,5-tetrametiltetralin [30] sebagai intermediet pembentukan 1,2,3,5-TeMN dan 1,2,5-TMN dalam sampel batubara Sawahlunto. Senyawa 1,2,2,5-tetrametiltetralin [30] diketahui berdasarkan fragmentogram m/z 132 dimana menunjukkan kelimpahan yang rendah pada kedua sampel batubara Sawahlunto (**Gambar 4.8**). Dari pernyataan di atas menunjukkan bahwa bakteri juga memberikan masukan dalam material organik batubara Sawahlunto.



Gambar 4. 8 Spektrum massa 1,2,2,5-tetrametiltetralin

Keberadaan alkilnaftalena dapat digunakan untuk mengetahui kematangan termal suatu materi organik. Beberapa alkilnaftalena, seperti 1,2,5-TMN; 1,2,7-TMN; 1,2,5,6-TeMN dan 1,2,3,5-TeMN dengan kelimpahan yang relatif tinggi

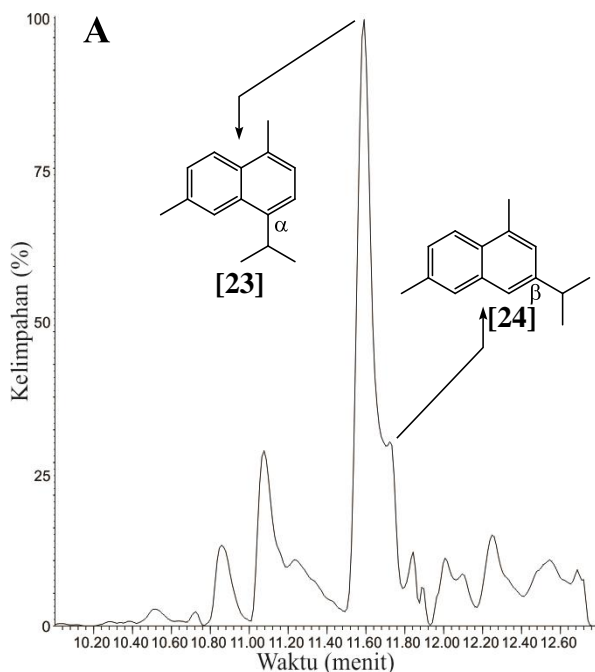
menunjukkan tingkat kematangan materi organik yang rendah. Materi organik yang matang ditunjukkan dengan perubahan 1,2,5-trimetilnaftalena menjadi isomer yang lebih stabil, yaitu 1,3,6-trimetilnaftalena dan isomer lainnya (Strachan dkk., 1988). Senyawa 1,2,5-TMN pada **Gambar** 4.6 dan 1,2,5,6-bersama 1,2,3,5-TeMN pada **Gambar** 4.9 dalam kedua sampel menunjukkan kelimpahan yang tinggi dibandingkan isomernya masing-masing. Kelimpahan tersebut mengindikasikan bahwa material organik memiliki tingkat kematangan yang rendah. Namun, Armstroff dkk. (2006) menemukan kelimpahan 1,2,5-TMN dan 1,2,5,6- bersama 1,2,3,5-TeMN yang tinggi dalam sampel materi organik yang matang. Hal yang sama juga ditemukan dalam sampel A dan B batubara Sawahlunto yang diteliti, dimana sampel A dan B batubara Sawahlunto masing-masing yang memiliki nilai kalori sebesar 7472 kalori/gram dan 7731 kalori/gram merupakan batubara dengan kematangan medium (sub-bituminous), namun memiliki kelimpahan 1,2,5-TMN, 1,2,5,6- dan 1,2,3,5-TeMN yang tinggi.



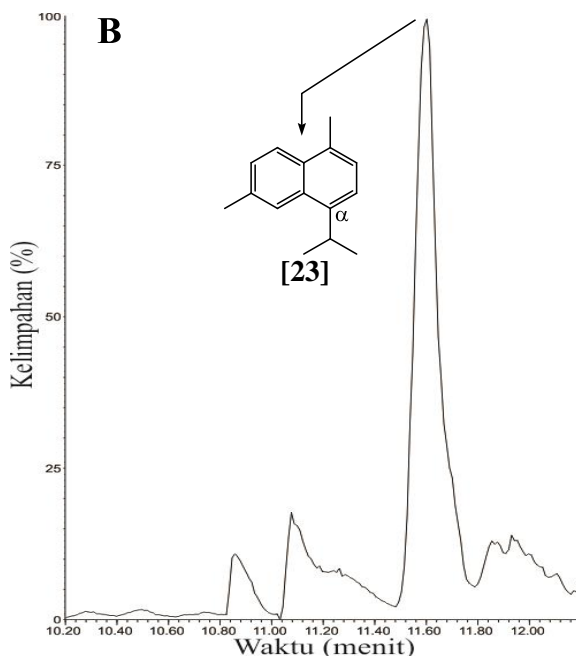
Gambar 4. 9 Distribusi TeMN dalam sampel A dan sampel B berdasarkan fragmentogram m/z 184

Kelimpahan kadalena [23] pada kedua sampel mengindikasikan prekursor tumbuhan pada lingkungan pengendapannya. Senyawa kadalena berasal dari kadinena dan kadinol. Prekursor senyawa sesquiterpenoid aromatik (kalamena, tetrahidrokadalena, kadalena) dalam batubara paling banyak ditemukan pada resin tumbuhan damar (van

Aarssen dkk., 1992; Amijaya dkk. 2006; Zetra, 2016). Dipterocarpaceae merupakan famili tumbuhan darat yang paling banyak ditemukan hidup di Asia Tenggara. Salah satu genus tumbuhan Dipterocarpaceae, yaitu *Shorea*, merupakan tumbuhan yang ditemukan pada rawa gambut dataran rendah tropis (*ombrogenous*) modern, khususnya di Sumatra dan Kalimantan (van Aarssen dkk., 1992; Anderson dan Müller, 1975; Demchuck dan Moore, 1993; Morley, 1981).



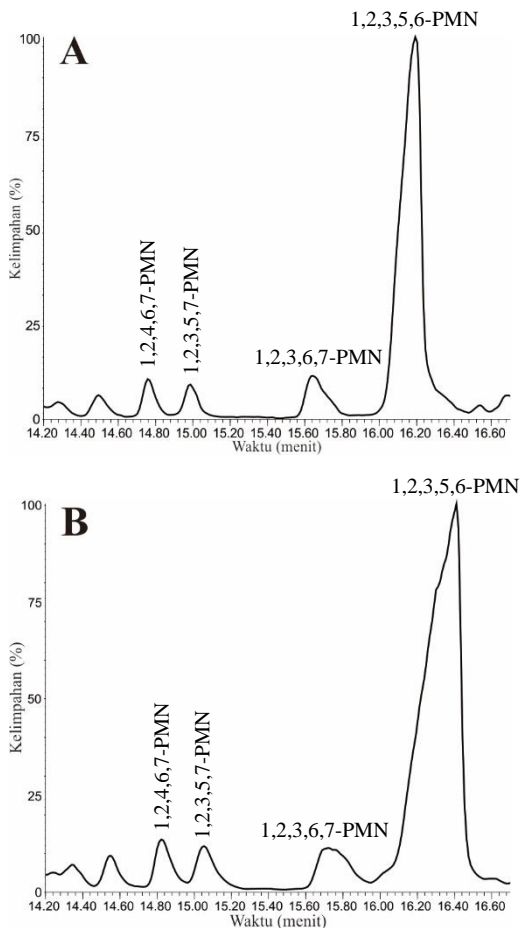
Gambar 4. 10 Fragmentogram m/z 183 yang mengindikasikan senyawa kadalena [23] dan isokadalena [24] sampel A



Gambar 4. 11 Fragmentogram m/z 183 yang mengindikasikan senyawa kadalena **[23]** sampel B

Indikator kematangan batubara dapat ditunjukkan oleh keberadaan isokadalena **[24]** bersama-sama dengan kadalena **[23]**. Senyawa isokadalena mengalami peningkatan kelimpahan seiring dengan bertambahnya kedalaman (kematangan). Peningkatan kelimpahan tersebut akibat pemanasan dan pengaruh katalitik oleh *clay* atau komponen asam dalam sedimen, sehingga senyawa kadalena dengan gugus isopropil yang tersubstitusi pada C- α mengalami isomerisasi pada C- β (isokadalena) yang lebih stabil (Alexander dkk., 1994). Sampel A dan sampel B batubara Sawahlunto terdapat perbedaan distribusi senyawa kadalena

dan isokadalena. Sampel A menunjukkan adanya kelimpahan isokadalena yang masih rendah, sedangkan pada sampel B tidak terdapat. Rendahnya kelimpahan senyawa isokadalena mengindikasikan kedua sampel batubara Sawahlunto masih memiliki tingkat kematangan medium.

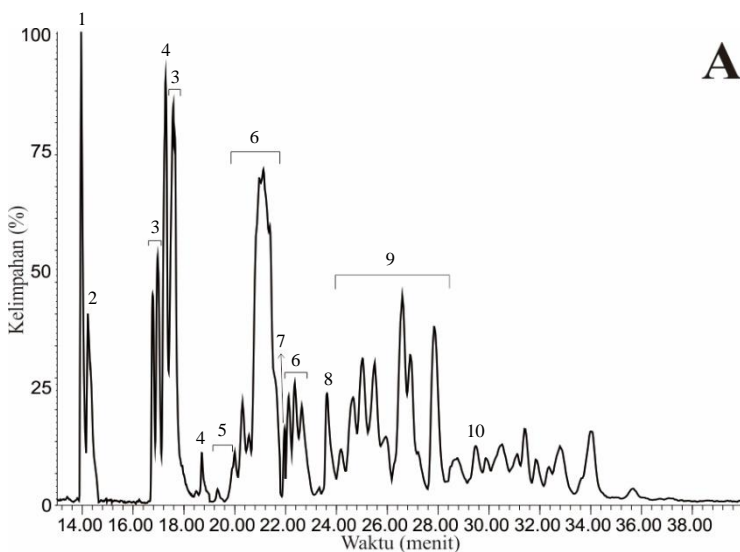


Gambar 4. 12 Distribusi PMN dalam sampel A dan sampel B berdasarkan fragmentogram m/z 198

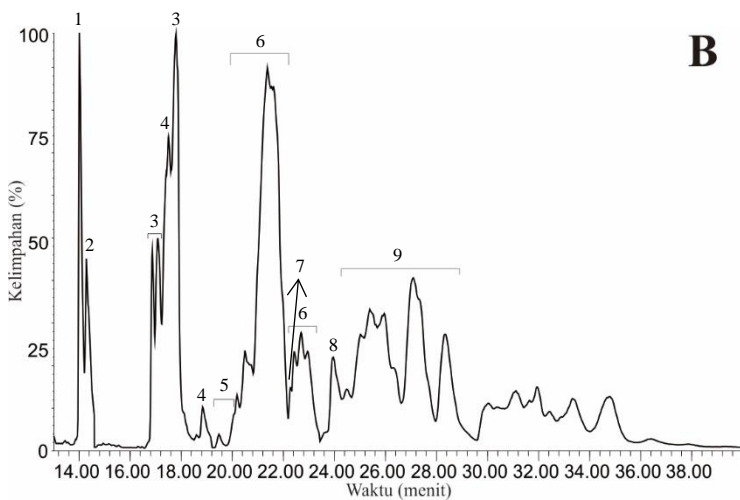
Keberadaan senyawa pentametilnaftalena (PMN) dalam sampel batubara Sawahlunto diketahui melalui seleksi ion m/z 198 pada spektrum massa (**Gambar 4.12**). Keberadaan senyawa pentametilnaftalena dalam materi organik mengindikasikan adanya sumber dari mikroba dan/ drimenol dari tumbuhan tingkat tinggi. Senyawa dengan struktur drimanoid jenuh dari prekursor reaktif membentuk 1,2,2,5,6-pentametiltetralin [31], kemudian mengalami penataan ulang gugus metil disertai aromatisasi membentuk 1,2,3,5,6-PMN. Materi organik yang memiliki kematangan yang tinggi dicirikan oleh kelimpahan 1,2,4,6,7-PMN pada distribusi isomernya. Sebaliknya, kelimpahan 1,2,3,5,6-PMN yang relatif tinggi terhadap isomernya menunjukkan materi organik yang belum matang (Bastow dkk., 1998). Distribusi PMN dalam kedua sampel batubara Sawahlunto menunjukkan kelimpahan yang tinggi senyawa 1,2,3,5,6-PMN (**Gambar 4.12**). Adanya kelimpahan 1,2,3,5,6-PMN yang tinggi dalam kedua sampel dihubungkan oleh keberadaan 1,2,5,6-TeMN yang tinggi dalam kedua sampel batubara Sawahlunto. Bastow dkk. 1998 menyatakan bahwa 1,2,3,5,6-PMN yang melimpah dalam sedimen terbentuk oleh reaksi metilasi 1,2,5,6-TeMN. Distribusi senyawa PMN yang sama dalam kedua sampel dimana memiliki kelimpahan yang tinggi senyawa 1,2,3,5,6-PMN mengindikasikan bahwa kedua sampel batubara Sawahlunto terus proses menuju kematangan termal.

4.3.2 Kelompok Biomarka Fenantrena

Distribusi senyawa turunan fenantrena digambarkan pada **Gambar 4.13** untuk sampel A dan **Gambar 4.14** untuk sampel B.



Gambar 4. 13 Distribusi kelompok senyawa fenantrena sampel A

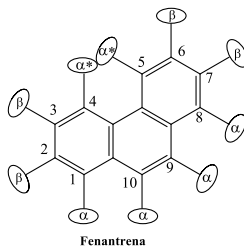


Gambar 4. 14 Distribusi kelompok senyawa fenantrena sampel B

Daftar puncak kelompok senyawa turunan fenantrena pada **Gambar 4.13** dan **Gambar 4.14** dituliskan dalam **Tabel 4.2**.

Tabel 4. 2 Kelompok senyawa turunan fenantrena

No. Puncak	Puncak dasar (<i>m/z</i>)	Nama senyawa
1	178	Fenantrena
2	178	Antrasena
3	192	MP
4	192	MA
5	206	EP
6	206	DMP
7	202	Fluoranthena
8	202	Pirena
9	220	TMP
10	219	Retena

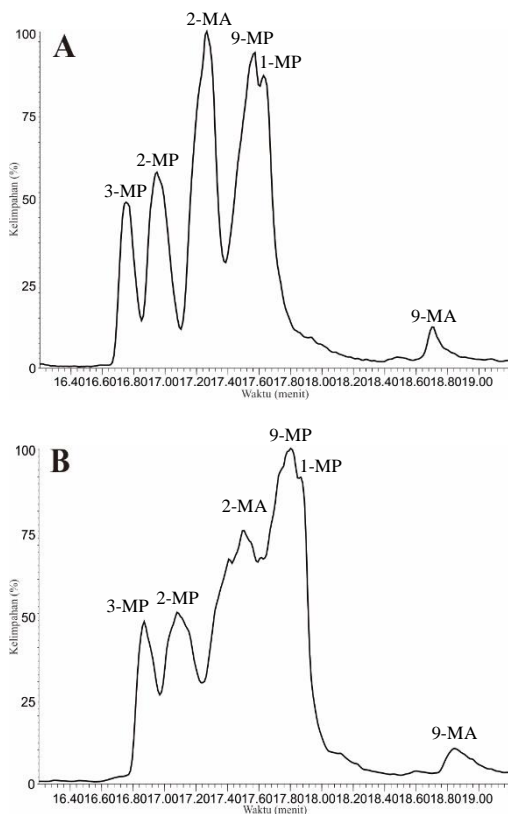


Gambar 4. 15 Struktur dan efek sterik pada alkilfenantrena

Kelompok senyawa fenantrena umumnya berasal dari senyawa diterpenoid yang terdapat pada resin tumbuhan tingkat tinggi, umumnya Gymnospermae (Widodo dkk., 2009).

Distribusi alkilfenantrena berguna untuk mengetahui tingkat kematangan suatu batubara. Peningkatan kematangan

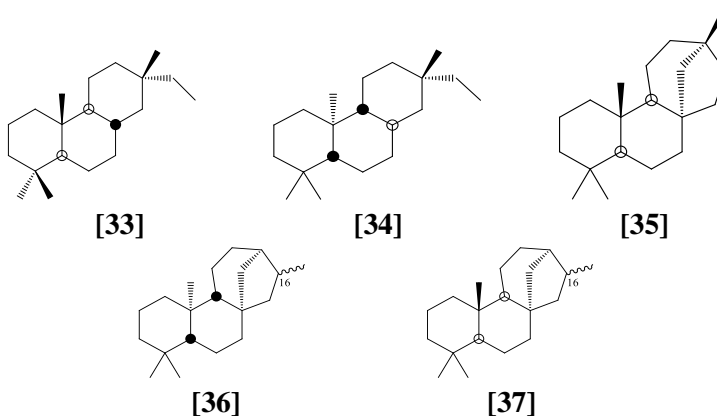
batubara ditunjukkan oleh isomerisasi alkilfenantrena (isomer- α menjadi isomer- β) dan dealkilasi alkilfenantrena (isomer- α menjadi fenantrena atau isomer- β menjadi fenantrena) dalam distribusi senyawanya (**Gambar** 4.15; Stojanović dkk., 2001). Kelimpahan alkilfenantrena pada kedua sampel terlihat relatif rendah terhadap fenantrena (**Gambar** 4.13 dan 4.14). Pola tersebut sesuai dengan penelitian oleh Hayatsu dkk. (1978) yang mengindikasikan peningkatan kematangan termal batubara. Kelimpahan fenantrena terhadap alkilfenantrena yang tersubstitusi gugus metil pada sampel A dan B menunjukkan bahwa kedua sampel menuju pada tingkat kematangan medium. Hal ini sesuai dengan nilai kalori kedua sampel A dan B batubara Sawahlunto yang memberikan nilai 7472 kalori/gram untuk sampel A dan 7731 kalori/gram untuk sampel B batubara Sawahlunto yang tergolong dalam batubara sub-bituminous. Namun, untuk mengetahui tingkat kematangan batubara Sawahlunto lebih lanjut maka perlu ditinjau dari distribusi alkilfenantrena, diantaranya metilfenantrena (MP), dimetilfenantrena (DMP), dan trimetilfenantrena (TMP).



Gambar 4. 16 Distribusi MP dan MA dalam sampel A dan sampel B berdasarkan fragmentogram m/z 192

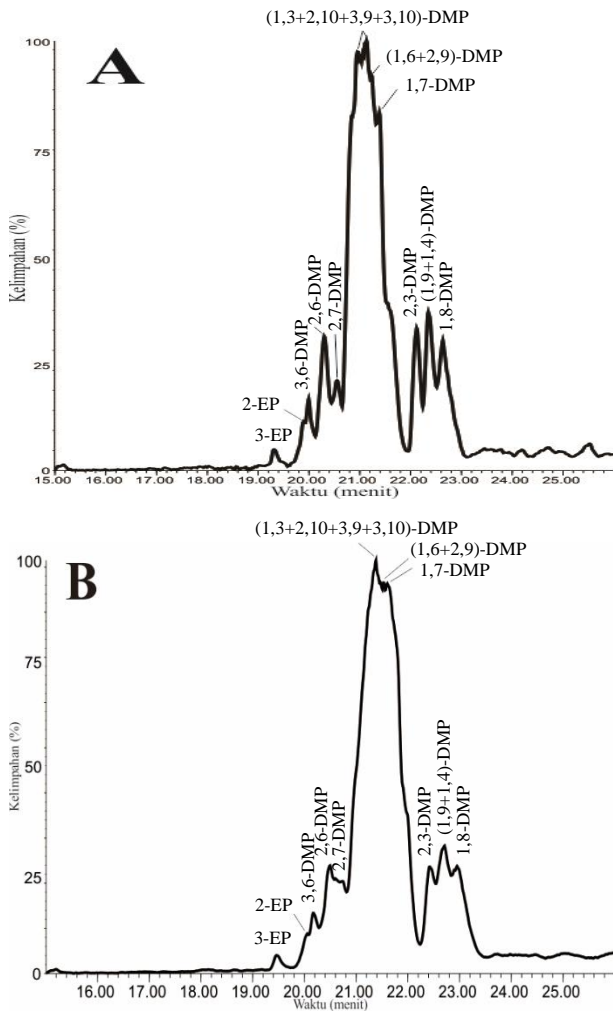
Senyawa alkilfenantrena diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 192 (MP, **Gambar 4.16**), m/z 206 (DMP, **Gambar 4.17**), dan m/z 220 (TMP, **Gambar 4.18**). Secara umum, peningkatan kematangan termal batubara ditunjukkan dengan perubahan senyawa alkilfenantrena yang tersubstitusi posisi- α yang kurang stabil menjadi isomer- β yang lebih stabil (**Gambar 4.15**). Distribusi MP pada material organik matang ditunjukkan dengan peningkatan kelimpahan 2- dan 3-MP

terhadap 9- dan 1-MP (Stojanović dkk., 2001). Kedua sampel batubara Sawahlunto memiliki distribusi 9- dan 1-MP dengan intensitas lebih dominan dari pada 3- dan 2-MP. Kondisi demikian menunjukkan batubara masih terus menuju proses pematangan. Selain itu, keberadaan senyawa 1-MP juga dikaitkan dengan prekursor dari isopimaroid [33], rimuoid [34], beyeroid [35], kauroid [36], fillokladoid [37], atau asam podokarpat, dimana menunjukkan adanya kontribusi dari tumbuhan Gymnospermae (Killops dkk., 1995).



Distribusi puncak berdasarkan fragmentogram m/z 178 dan m/z 192 juga menunjukkan adanya kelimpahan antrasena dan metilantrasena (MA). Kelimpahan antrasena dan metilantrasena dalam kedua sampel batubara Sawahlunto mengindikasikan adanya pembakaran material tumbuhan darat (Escobar dkk., 2016). Kelimpahan senyawa 2-MA terhadap isomer antrasena yang lain seperti 9-MA digunakan sebagai indikator kematangan dan panjangnya proses pemendaman (Garrigues dkk., 1988). Dominasi senyawa 2-MA relatif

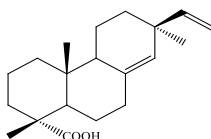
terhadap isomernya pada **Gambar 4.16** mengindikasikan kedua sampel batubara Sawahlunto telah mengalami proses kematangan termal dan proses pemendaman yang lama.



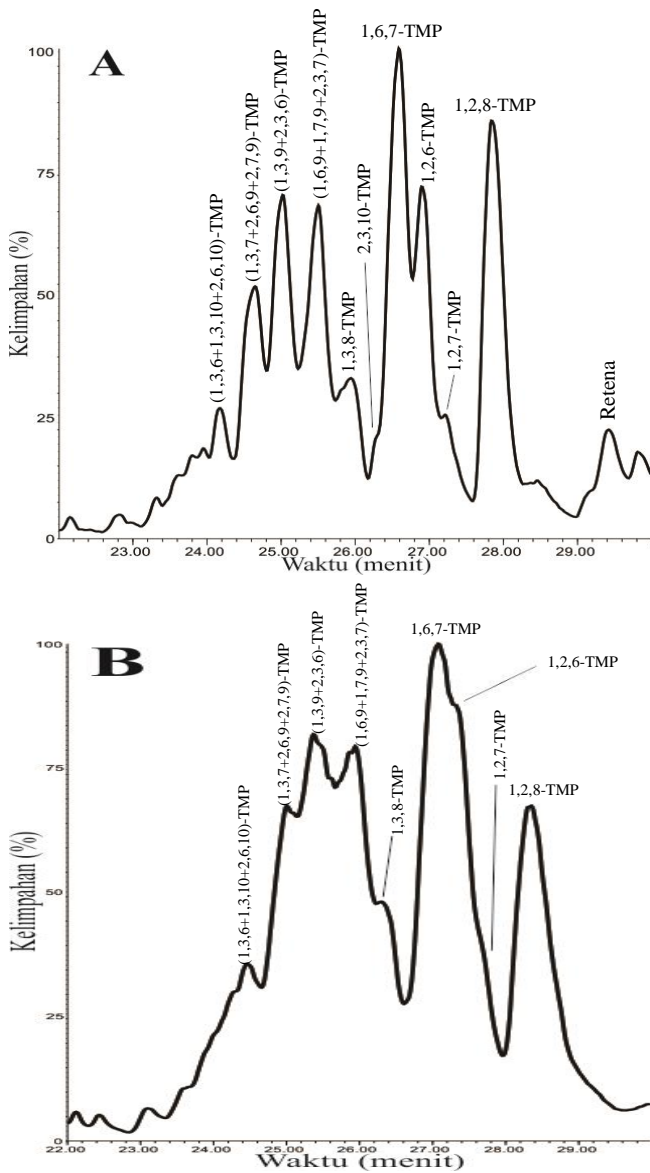
Gambar 4. 17 Distribusi DMP dalam sampel A dan sampel B berdasarkan fragmentogram m/z 206

Peningkatan kematangan termal juga didasarkan pada distribusi isomer DMP. Isomer DMP yang paling stabil seperti **Gambar 4.15**, diantaranya 2,6-; 2,7-; 3,6-; 2,3-; 2,10-; dan 2,9-DMP mengalami peningkatan kelimpahan seiring dengan bertambahnya kematangan. Sebaliknya, isomer yang kurang stabil, seperti 1,7-; 1,6-; 1,2-; 1,8-; dan 1,9-DMP akan menurun kelimpahannya (Budzinski dkk., 1993). Kelimpahan senyawa DMP yang kurang stabil dalam kedua sampel terlihat tinggi dibandingkan kelimpahan isomer DMP yang stabil (**Gambar 4.17**). Adanya kelimpahan yang tinggi isomer DMP kurang stabil mengindikasikan kedua sampel belum mencapai tingkat matang. Namun, terdapat kelimpahan senyawa 2,6-; 2,7-; 3,6-; 2,3-; 2,10-; dan 2,9-DMP yang cukup tinggi dalam kedua sampel, dimana mengindikasikan kedua sampel batubara terus menuju pada proses kematangan termal medium-tinggi.

Keberadaan 1,7-DMP dengan intensitas cukup tinggi (**Gambar 4.17**) juga menunjukkan asal usul senyawa organik yang berasal dari asam diterpenoid, seperti asam pimarat **[38]** yang merupakan komponen dari konifera. Dengan adanya kelimpahan senyawa 1,7-DMP pada kedua sampel mengindikasikan bahwa tumbuhan Gymnospermae juga memberikan masukan pada tersedianya material organik dalam batubara Sawahlunto selain dari sumber tumbuhan Angiospermae.



[38]

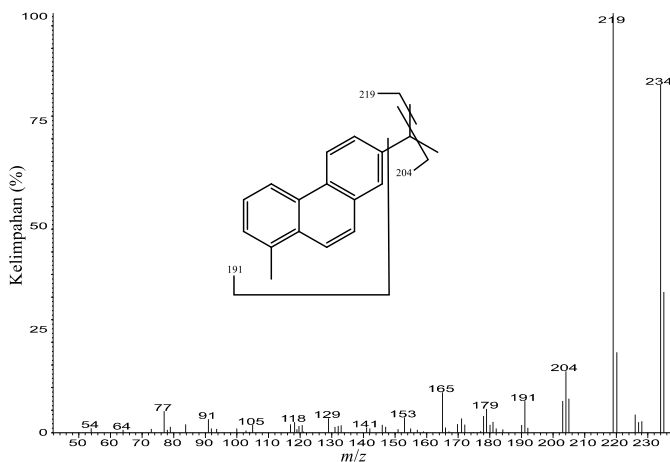


Gambar 4. 18 Distribusi TMP dalam sampel A dan sampel B berdasarkan fragmentogram m/z 220

Keberadaan senyawa 2,3,6- dan 2,3,7-TMP digunakan sebagai indikator kematangan batubara karena struktur isomernya yang stabil sehingga tetap tersedia dalam material organik yang mengalami proses peningkatan temperatur yang tinggi (Budzinski dkk., 1993). Distribusi isomer TMP pada kedua sampel batubara Sawahlunto (**Gambar 4.18**) masih menunjukkan tingginya kelimpahan TMP dengan isomer yang kurang stabil. Hal tersebut mengindikasikan bahwa kedua sampel batubara masih terus menuju kearah proses kematangan termal. Senyawa 1,2,8-TMP umumnya terdapat dengan kelimpahan cukup tinggi dalam batubara. Keberadaan 1,2,8-TMP dihubungkan dengan penanda biologis yang berasal dari masukan tumbuhan tingkat tinggi daratan. Hal itu dikarenakan senyawa 1,2,8-TMP merupakan produk utama dehidrogenasi triterpenoid pentasiklik, seperti β -amirin dan lupeol serta beberapa diterpenoid (Budzinski dkk., 1993).

Senyawa 1,2,7- dan 1,2,6-TMP dibentuk oleh adanya pergeseran gugus metil pada senyawa 1,2,8-TMP. Gugus metil pada posisi 8 (posisi- α yang tidak stabil) akan bergeser menuju posisi- β (posisi 7 atau 6) selama proses pematangan termal. Pergeseran gugus metil tersebut mirip dengan reaksi isomerisasi senyawa 1,2,5-TMN yang digambarkan pada **Gambar 4.7**. Sehingga, adanya kelimpahan senyawa 1,2,7- dan 1,2,6-TMP dalam batubara dapat digunakan sebagai indikator kematangan termal. Senyawa 1,2,7- dan 1,2,6-TMP dalam sampel A memiliki kelimpahan lebih rendah terhadap 1,2,8-TMP, dimana mengindikasikan kematangan batubara yang masih rendah. Puncak 1,2,6- dan 1,2,7-TMP pada sampel B terdapat co-elusi dengan puncak 1,6,7-TMP, sehingga kurang dapat ditentukan perbandingannya terhadap 1,2,8-TMP untuk mengetahui proses kematangan termalnya.

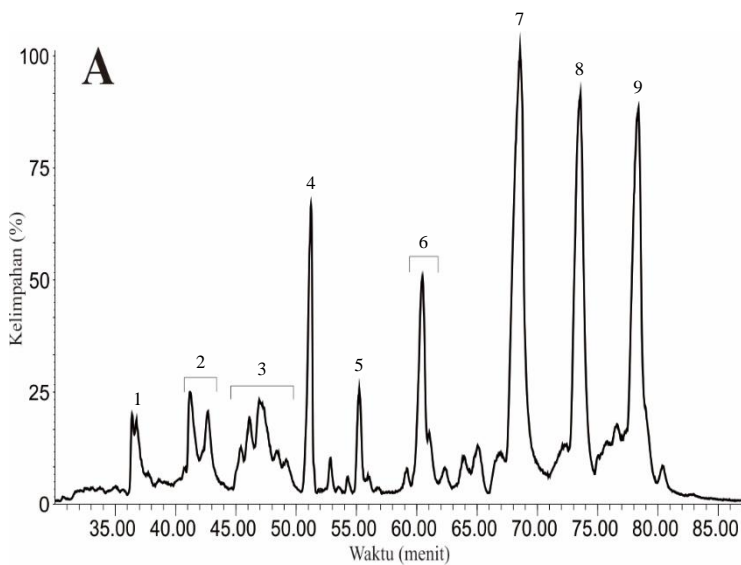
Senyawa retena umumnya terbentuk bersama 1-MP dan 1,7-DMP, dimana berasal dari prekursor jenis abietana, seperti asam abietat (Romero-Sarmiento dkk., 2011; Zetra dkk., 2016). Masukan tumbuhan *Gymnospermae* sampel B batubara Sawahlunto yang lebih rendah dibandingkan sampel A dikaitkan oleh tidak terdapatnya kelimpahan senyawa retena dalam sampel B.



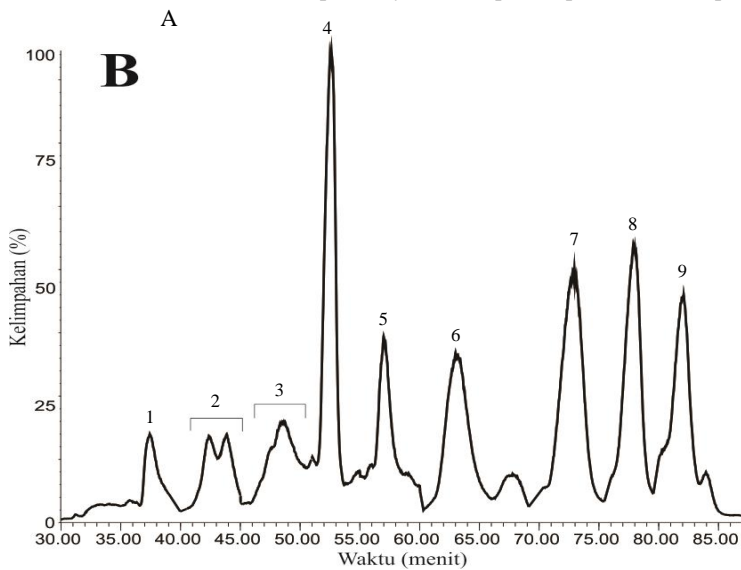
Gambar 4. 19 Spektrum massa retena

4.3.3 Kelompok Senyawa Triterpenoid Pentasiklik

Distribusi senyawa triterpenoid pentasiklik aromatik dalam batubara Sawahlunto digambarkan pada **Gambar 4.20** untuk sampel A dan **Gambar 4.21** untuk sampel B.



Gambar 4. 20 Distribusi kelompok senyawa triterpenoid pentasiklik sampel



Gambar 4. 21 Distribusi kelompok senyawa triterpenoid pentasiklik sampel

Daftar puncak kelompok senyawa triterpenoid pentasiklik aromatik pada **Gambar 4.20** dan **Gambar 4.21** dituliskan dalam **Tabel 4.3**.

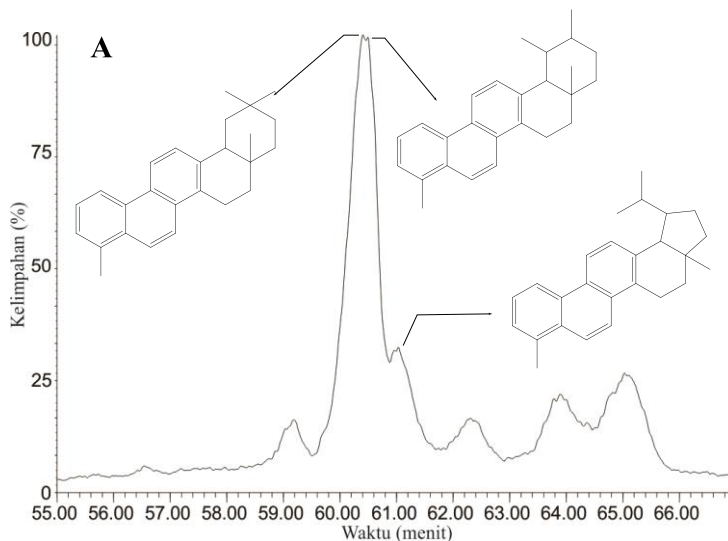
Tabel 4. 3 Kelompok senyawa turunan triterpenoid pentasiklik

No. Puncak	Puncak dasar (<i>m/z</i>)	Nama senyawa
1	228	Krisena
2	242	Metilkrisena
3	256	Dimetilkrisena
4	169	C ₂₇ triaromatik-8,14-secotriterpenoid
5	183	C ₂₈ triaromatik-8,14-secotriterpenoid
6	342	pentasiklik triaromatik
7	324	2,2,9-trimetil-1,2,3,4-tetrahidropicena
8	306	2,9-dimetilpicena
9	320	1,2,9-trimetilpicena

Senyawa turunan picena yang dominan pada kelompok senyawa pentasiklik dalam fraksi aromatik batubara Sawahlunto mengindikasikan indikator dari tumbuhan Angiospermae (α -amirin maupun β -amirin). Keberadaan senyawa turunan picena pada sedimen baru dan gambut diperkirakan melalui reaksi aromatisasi β -amirin yang dimediasi aktivitas mikroba atau proses katalitik tanah liat selama awal diagenesis (Widodo dkk., 2009).

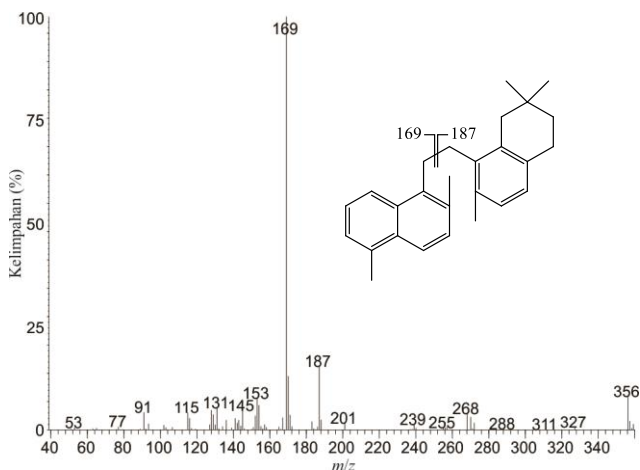
Identifikasi senyawa berdasarkan fragmentogram *m/z* 342 menunjukkan adanya senyawa pentasiklik triaromatik dengan kerangka oleanoid dari β -amirin, ursanoid dari α -

amirin, dan lupanoid dari lupeol (**Gambar 4.22**; Widodo dkk., 2009). Ketersediaan senyawa triterpenoid pentasiklik aromatik yang diturunkan dari triterpenoid dengan kerangka oleana, ursana, dan lupana dalam batubara Sawahlunto digunakan sebagai indikator tumbuhan tingkat tinggi darat.



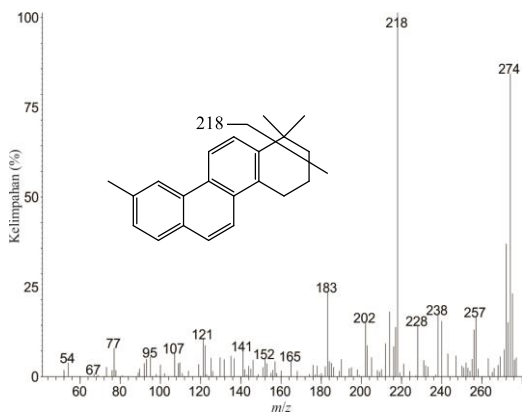
Gambar 4. 22 Distribusi pentasiklik triaromatik dalam sampel A dan sampel B berdasarkan fragmentogram m/z 342

Identifikasi puncak dengan fragmentogram m/z 169 menunjukkan adanya kelimpahan yang tinggi senyawa C_{27} triaromatik-8,14-secotriterpenoid dengan kerangka oleanoid. Senyawa C_{27} triaromatik-8,14-secotriterpenoid terbentuk oleh adanya pemutusan ikatan pada cincin C dan dianggap sebagai intermediet pembentukan trimetilnaftalena dari β -amirin (Tuo dan Philp, 2005). Spektrum massa C_{27} triaromatik-8,14-secotriterpenoid digambarkan pada **Gambar 4.23**.

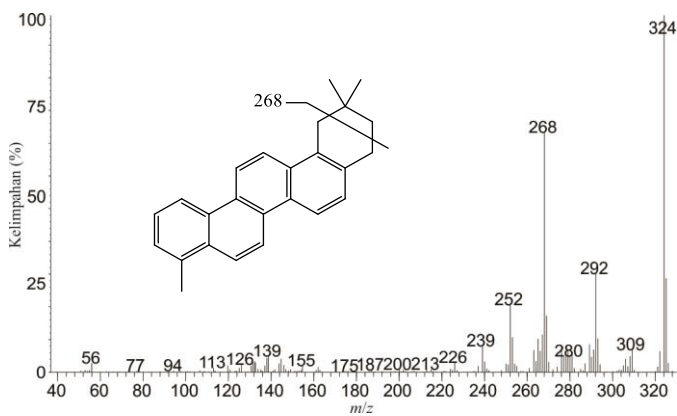


Gambar 4. 23 Spektrum massa C_{27} triaromatik-8,14-secotriterpenoid

Dominasi β -amirin sebagai prekursor material organik batubara Sawahlunto juga diperkuat oleh keberadaan senyawa 3,3,7-trimetil-1,2,3,4-tetrahidrokrisena dan 2,2,9-trimetil-1,2,3,4-tetrahidropicena. Kelimpahan 3,3,7-trimetil-1,2,3,4-tetrahidrokrisena dalam sampel batubara diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 218 (Gambar 4.24; Tuo dan Philp, 2005), sedangkan senyawa 2,2,9-trimetil-1,2,3,4-tetrahidropicena diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 324 (**Gambar 4.25**; Chaffee dan Fookes, 1988). Senyawa 3,3,7-trimetil-1,2,3,4-tetrahidrokrisena diperoleh dari degradasi cincin A struktur β -amirin dan disertai oleh aromatisasi pada cincin B,C,D seperti terlihat pada **Gambar 4.26**.

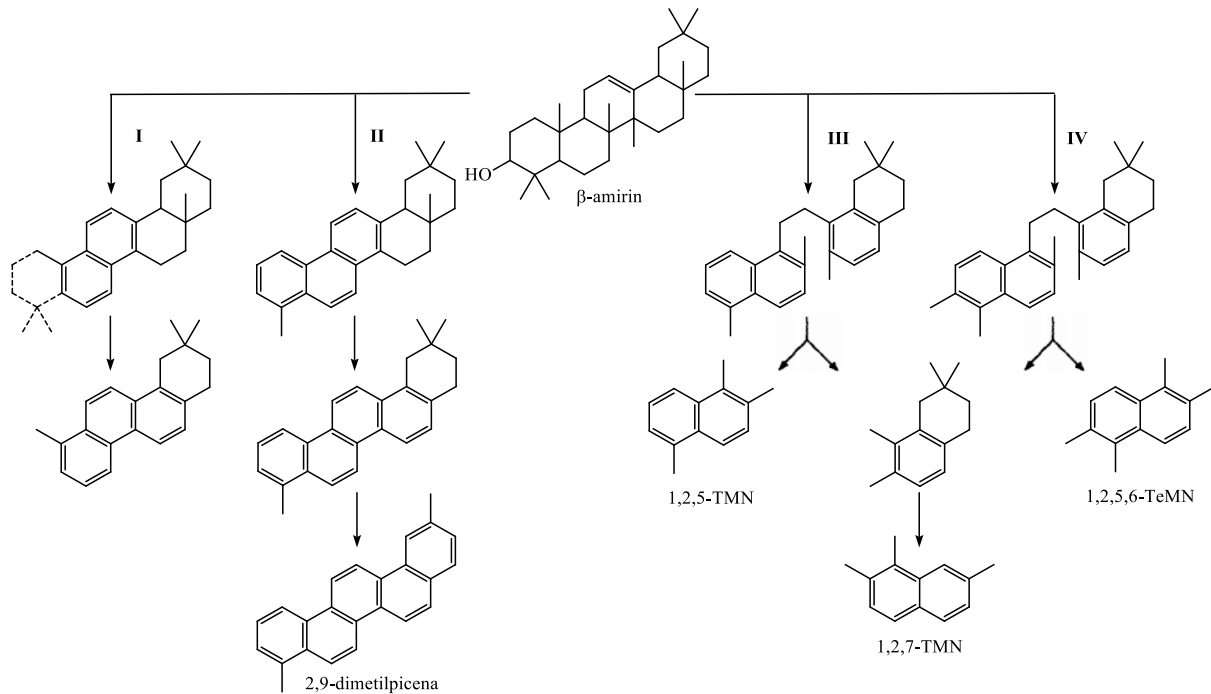


Gambar 4. 24 Spektrum massa 3,3,7-trimetil-1,2,3,4-tetrahidrokrisena



Gambar 4. 25 Spektrum massa 2,2,9-trimetil-1,2,3,4-tetrahidropicena

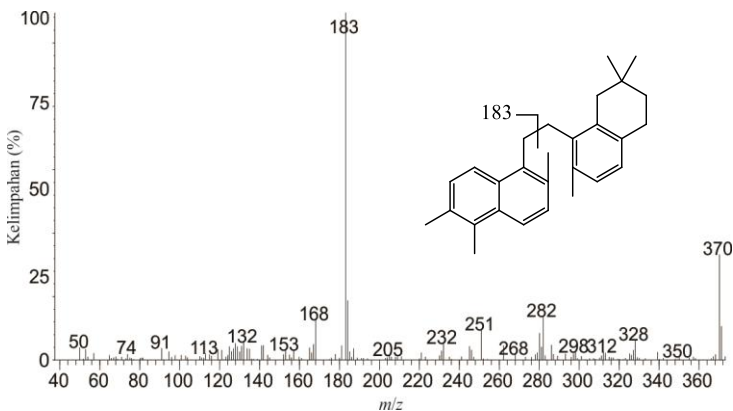
Berikut ini terdapat skema jalur degradasi dari prekursor β -amirin yang digambarkan pada **Gambar 4.26**.



Gambar 4. 26 Jalur degradasi β -amirin (Villar dkk., 1987)

Jalur I dan II **Gambar 4.26** menunjukkan proses awal reaksi aromatisasi dari cincin-A hingga cincin-E senyawa β -amirin. Jalur III dan IV (**Gambar 4.26**) dengan ditandai oleh pembukaan cincin-C terjadi oleh adanya aktivitas mikroba (Stout, 1992). Prosesnya dilanjutkan oleh pemutusan ikatan C11(12) dimana mengindikasikan adanya peningkatan kematangan termal (Villar dkk., 1987). Pengaruh peningkatan reaksi aromatisasi dan isomerisasi pada senyawa turunan triterpenoid bersamaan dengan tersedianya sejumlah besar senyawa naftalena, fenantrena dan krisena mengindikasikan terjadinya kenaikan kematangan pada material organik sampel batubara. Zetra (2016) melaporkan adanya kelimpahan senyawa turunan triterpenoid pentasiklik aromatik yang dominan terhadap senyawa turunan naftalena dan fenantrena pada batubara muda (kematangannya rendah). Oleh karena itu, dengan ditemukannya kelimpahan TMN (1,2,5-TMN dan 1,2,7-TMN) dan TeMN (1,2,5,6-TeMN) relatif terhadap senyawa turunan triterpenoid pentasiklik dalam kedua sampel batubara Sawahlunto mengindikasikan bahwa material organik telah mengalami proses kematangan termal yang panjang pada lingkungan pengendapan asam. Terdapat perbedaan puncak dominan pada distribusi senyawa triterpenoid pentasiklik aromatik dalam kedua sampel (**Gambar 4.20** dan **Gambar 4.21**). Sampel A didominasi oleh kelimpahan senyawa 2,2,9-trimetil-1,2,3,4-tetrahidropicena, sedangkan sampel B dominan oleh kelimpahan senyawa C₂₇ triaromatik-8,14-secotriterpenoid. Perbedaan kelimpahan tersebut mengindikasikan proses aromatisasi jalur III dan IV lebih banyak terjadi pada sampel B berkaitan dengan lingkungannya yang lebih asam, sedangkan sampel A proses aromatisasinya terjadi melalui jalur I dan II (**Gambar 4.26**).

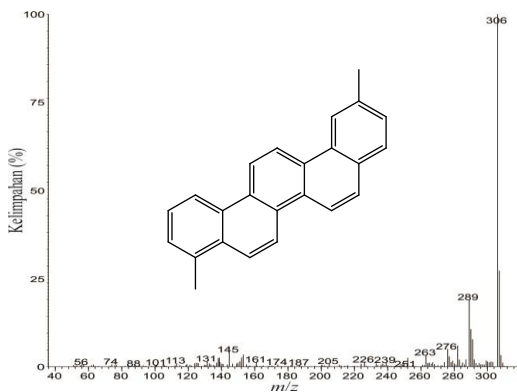
Identifikasi fragmentogram berdasarkan m/z 183 dalam kedua sampel batubara mengindikasikan adanya senyawa C₂₈ triaromatik-8,14-secotriterpenoid (**Gambar** 4.27; (Püttmann dan Villar, 1987). Senyawa C₂₈ triaromatik-8,14-secotriterpenoid merupakan senyawa intermediet pembentukan 1,2,5,6-TeMN dari prekursor β -amirin (**Gambar** 4.26 melalui jalur IV). Hal tersebut menambah petunjuk bahwa kedua sampel batubara Sawahlunto didominasi oleh prekursor β -amirin. Tingginya kelimpahan senyawa 1,2,5,6-TeMN relatif terhadap C₂₈ triaromatik-8,14-secotriterpenoid dalam kedua sampel juga mengindikasikan bahwa batubara Sawahlunto telah mengalami proses kematangan termal yang panjang.



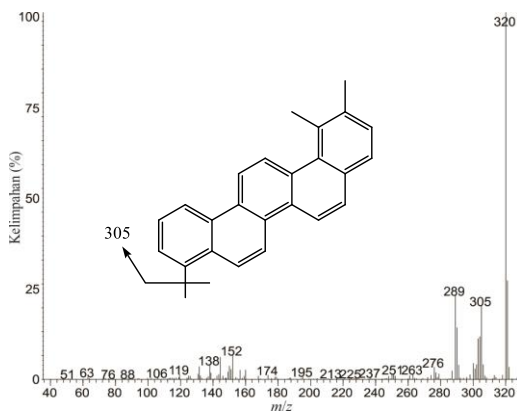
Gambar 4. 27 Spektrum massa secotriterpenoid

Reaksi aromatisasi penuh senyawa turunan triterpenoid juga terjadi dalam kedua sampel batubara Sawahlunto yang ditunjukkan oleh keberadaan senyawa 2,9-dimetilpicena dengan kelimpahan yang relatif tinggi dan 1,2,9-trimetilpicena dengan kelimpahannya yang lebih rendah. Senyawa 2,9-

dimetilpicena dan 1,2,9-trimetilpicena dalam kedua sampel batubara Sawahlunto diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 306 dan m/z 320 (**Gambar 4.28** dan **Gambar 4.29**; Villar dkk., 1987).



Gambar 4. 28 Spektrum massa 2,9-dimetilpicena



Gambar 4. 29 Spektrum massa 1,2,9-trimetilpicena

Tingginya kelimpahan senyawa 2,9-dimetilpicena dibandingkan dengan 1,2,9-trimetilpicena dalam kedua sampel batubara mengindikasikan kedua sampel batubara telah mengalami proses kenaikan kematangan termal. Selain itu, senyawa 2,9-dimetilpicena dan 1,2,9-trimetilpicena juga dapat digunakan sebagai indikator prekursor dari tumbuhan Angiospermae. Reaksi aromatisasi penuh β -amirin melalui jalur II yang tergambar pada **Gambar** 4.26 akan menghasilkan senyawa 2,9-dimetilpicena. Senyawa 1,2,9-trimetilpicena diperoleh melalui aromatisasi penuh α -amirin (Killops dan Killops, 2005).

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Analisis biomarka fraksi aromatik sampel A dan B batubara Sawahlunto, Cekungan Ombilin memberikan informasi komposisi senyawa yang terkandung. Senyawa aromatik yang terdapat dalam kedua sampel terdiri dari tiga kelompok utama, yaitu kelompok senyawa turunan naftalena dengan kerangka sesquiterpenoid, kelompok senyawa turunan fenantrena dengan kerangka diterpenoid, dan kelompok senyawa turunan triterpenoid pentasiklik aromatik. Kajian senyawa tersebut mencirikan material organik berasal dari prekursor tumbuhan tingkat tinggi darat, khususnya Angiospermae yang merupakan vegetasi menonjol di Pulau Sumatra, serta adanya masukan bakteri. Distribusi keberadaan biomarka dalam sampel A dan B batubara Sawahlunto dari Cekungan Ombilin, tambang Sawahlunto ini, mengindikasikan bahwa kedua sampel sudah menuju kearah kematangan termal, dimana sampel batubara B lebih matang dibandingkan dengan sampel A. Hal ini diperkuat juga oleh tingginya nilai kalori sampel B (7731 kalori/gram) dibandingkan sampel A (7472 kalori/gram) batubara Sawahlunto. Berdasarkan nilai analisis kalori kedua sampel batubara, maka sampel A dan B batubara Sawahlunto tergolong dalam sub-bituminous.

5.2 Saran

Perlu adanya penelitian lebih lanjut untuk mengetahui biomarka dalam fraksi hidrokarbon alifatik, keton, alkohol, asam dan polar, sehingga aspek geokimia organik dapat dipelajari lebih detail.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

DAFTAR PUSTAKA

- Alexander, R., Bastow, T., Kagi, R., Singh, R. 1992. Identification of 1,2,2,5-tetramethyltetralin and 1,2,2,3,4-pentamethyltetralin as racemates in petroleum. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **1906**, 1712-1714.
- Alexander, R., Kagi, R., Noble, R., Volkman, J. 1984. Identification of some bicyclic alkanes in petroleum. *Organic Geochemistry*, **6**, 63-70.
- Alexander, R., Kagi, R., Singh, R., Sosrowidjojo, I. 1994. The effect of maturity on the relative abundances of cadalene and isocadalene in sediments from the Gippsland Basin, Australia. *Organic Geochemistry*, **21**, 115-120.
- Amijaya, H., Schwarzbauer, J., Littke, R. 2006. Organic geochemistry of the Lower Suban coal seam, South Sumatra Basin, Indonesia: Palaeoecological and thermal metamorphism implications. *Organic Geochemistry*, **37**, 261-279.
- Anderson, J., Müller, J. 1975. Palynological study of a Holocene peat and a Miocene coal deposit from NW Borneo. *Review of Palaeobotany and Palynology*, **19**, 291-351.
- Anggayana, K. 1996. *Mikroskopische und organisch-geochemische Untersuchungen an Kohlen aus Indonesien, ein Beitrag zur Genese und Fazies verschiedener Kohlenbecken*. Germany: Dissertation, RWTH Aachen.
- Armstroff, A., Wilkes, H., Schwarzbauer, J., Littke, R., Horsfield, B. 2006. Aromatic hydrocarbon biomarkers

- in terrestrial organic matter of Devonian to Permian age. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **240**, 253-274.
- Arso, S., Simatupang, D., Tobing, R. 2011. Faktor-faktor yang Mempengaruhi Kandungan Gas Metana Batubara pada Lapisan Batubara B dan C yang Ditembus Pemboran di Lokasi AD-01 Daerah Ombilin, Kota Sawahlunto, Provinsi Sumatera Barat. *Buletin Sumber Daya Geologi*, **6**(2), 23-28.
- Association, W. C. 2014. Coal Facts 2014. hal. 1-3. Diambil kembali dari <https://www.worldcoal.org/coal/what-coal>
- Bastow, T., Alexander, R., Sosrowidjojo, I. 1998. Pentamethylnaphthalenes and related compounds in sedimentary organic matter. *Organic Geochemistry*, **28**, 585-595.
- Belkin, H., Tewalt, S., Hower, J., Stucker, J., O'Keefe, J. 2009. Geochemistry and petrology of selected coal samples from Sumatra, Kalimantan, Sulawesi, and Papua, Indonesia. *International Journal of Coal Geology*, **77**, 260-268.
- Blumer, M., Guillard, R., Chase, T. 1971. Hydrocarbons of marine phytoplankton. *Marine Biology*, **8**, 183-189.
- Borrego, A., Blanco, C., Puttmann, W. 1997. Geochemical significance of the aromatic hydrocarbon distribution in the bitumens of the Puertollano oil shales, Spain. *Organic Geochemistry*, **26**, 219-228.
- Budzinski, H., Garrigues, P., Radke, M., Connan, J., Oudin, J.-L. 1993. Thermodynamic calculations on alkylated phenanthrenes: geochemical applications to maturity

- and origin of hydrocarbons. *Organic Geochemistry*, **20**, 917-926.
- Chaffee, A., Fookes, C. 1988. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Australian coals--III. Structural elucidation by proton nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Organic Geochemistry*, **12**, 261-271.
- Chaffee, A., Hoover, D., Johns, R., Schweighardt, F. 1986. Biological markers extractable from coal. Dalam R. John, *Biological Markers in the Sedimentary Record* hal. 311-345. Amsterdam: Elsevier.
- Davis, R., Noon, S., Harrington, J. 2007. The petroleum potential of Tertiary coals from Western Indonesia: Relationship to mire and sequence stratigraphic setting. *International Journal of Coal Geology*, **70**, 35-52.
- del Rio, J., Philp, R. 1999. Field ionization mass spectrometric study of high molecular weight hydrocarbons in a crude oil and a solid bitumen. *Organic Geochemistry*, **30**, 279-286.
- Demchuck, T., Moore, T. 1993. Palynofloral and organic characteristics of a Miocene bog-forest, Kalimantan, Indonesia. *Organic Geochemistry*, **20**, 119-134.
- Didyk, B., Simoneit, B., Brassell, S., Eglinton, G. 1978. Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature*, **272**, 216-222.
- Durand, B., Paratte, M., Bertrand, P. 1983. Le potentiel en huile des charbons: une approche géochimique. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, **38**, 709-721.
- Eglinton, G., Hamilton, R. 1967. Leaf epicuticular waxes. *Sciences*, **156**, 1322-1335.

- Escobar, M., Marquez, G., Suarez-Ruis, I., Juliao, T., Carruyo, G., Martinez, M. 2016. Source-rock potential of the lowest coal seams of the Marcelina Formation at the Paso Diablo mine in the Venezuelan Guasare Basin: Evidence for the correlation of Amana oils with these Paleocene coals. *International Journal of Coal Geology*, **163**, 149-165.
- Ewart, D., Vaughn, R. 2009. Indonesian Coal. *the Indonesian thermal coal industry*, hal. 15-18.
- Fabiańska, M., Kurkiewicz, S. 2013. Biomarkers, aromatic hydrocarbons and polar compounds in the Neogene lignites and gangue sediments of the Konin and Turoszów Brown Coal Basins (Poland). *International Journal of Coal Geology*, **107**, 24-44.
- Fang, R., Li, M., Wang, T., Zhang, L., Shi, S. 2015. Identification and distribution of pyrene, methylpyrenes and their isomers in rock extracts and crude oils. *Organic Geochemistry*, **83-84**, 65-76.
- Fatimah, Ward, C. 2009. Mineralogy and organic petrology of oil shales in the Sangkarewang Formation, Ombilin Basin, West Sumatra, Indonesia. *International Journal of Coal Geology*, **77**, 424-435.
- Garrigues, P., de Sury, R., Angelin, M., Bellocq, J., Oudin, J., Ewald, M. 1988. Relation of the methylated aromatic hydrocarbon distribution pattern to the maturity of organic matter in ancient sediments from the Mahakam delta. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **52**, 375-384.
- Grantham, P., Posthuma, J., Baak, A. 1983. Teriterpanes in a number of Far-Eastern crude oils. Dalam M. Bjorey, *Advances in Organic Geochemistry*. Chichester: John Wiley and Sons.

- Grice, K., Eiserbeck, C. 2013. The Analysis and Application of Biomarkers. Dalam K. Turekian, H. Hollan, *Treatise on Geochemistry* hal. 47-78. Amsterdam: Elsevier Ltd.
- Harvey, D. 2000. *Modern Analytical Chemistry*. United States of America: McGraw Hill.
- Hatcher, P. 1990. Chemical structural models for coalified wood (vitrinite) in low rank coal. *Organic Geochemistry*, **16**, 959-968.
- Hatcher, P., D.J, C. 1997. The organic geochemistry of coal: From plant materials to coal. *Organic Geochemistry*, **27**, 251-274.
- Hatcher, P., Spiker, E. 1988. Selective degradation of plant biomolecules. Dalam F. Frimmel, R. Christman, *Humic Substances and their Role in the Environment* hal. 59-74. New York: Wiley.
- Hatcher, P., Faulon, J.-P., Wenzel, K., Cody, G. 1992. A structural model for lignin-derived vitrinite from high-volatile bituminous coal (coalified wood). *Energy Fuels*, **6**, 813-820.
- Hayatsu, R., Winans, R., Scott, R., Moore, L., Studier, M. 1978. Trapped organic compounds and aromatic units in coals. *Fuel*, **57**, 541-548.
- Hazai, I., Alexander, G., Szekely, T. 1989. Study of aromatic biomarkers in brown coal extracts. *Fuel*, **68**, 49-54.
- Hedges, J., Cowie, G., Ertel, J., Barbour, R., Hatcher, P. 1985. Degradation of carbohydrates and lignins in buried woods. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **49**, 701-711.
- Hussain, S., Maqbool, K. 2014. GC-MS: Principle, Technique and its application in Food Science. *International Journal of Current Science*, **13**, 116-126.

- Institute, W. C. 2009. The Coal Resource. *A Comprehensive Overview of Coal*, hal. 3-48. Diambil kembali dari <https://www.worldcoal.org/coal/what-coal>
- Katz, B., Kelley, P., Royle, R., Jorjorian, T. 1991. Hydrocarbon products of coals as revealed pyrolysis-gas chromatography. *Organic Geochemistry*, **17**(6), 711-722.
- Killops, S., Killops, V. 2005. *Introduction to Organic Geochemistry* (Kedua ed.). Carlton: Blackwell Publishing.
- Killops, S., Raine, J., Woolhouse, A., Weston, R. 1995. Chemostratigraphic evidence of higher-plant evolution in the Taranaki Basin, New Zealand. *Organic Geochemistry*, **23**, 429-445.
- Knicker, H., Hatcher, P., Scaroni, A. 1996. A solid-state ^{15}N NMR spectroscopic investigation on the origin of nitrogen structures in coal. *International Journal of Coal Geology*, **32**, 255-278.
- Koesoemadinata, R., Matasak, T. 1981. Stratigraphy and sedimentation in the Ombilin Basin, Central Sumatra (West Sumatra Province). *Proceedings of 10th Annual Convention, Indonesian Petroleum Association, May 1981*, hal. 217-249.
- Koning, T. 1985. Petroleum Geology of the Ombilin Intermontane Basin. *14th annual convention. Indonesian Petroleum Association*.
- Kuhn, T., Krull, E., Bowater, A., Grice, K., Gleixner, G. 2010. The occurrence of short chain n-alkanes with an even over odd predominance in higher plants and soils. *Organic Geochemistry*, **41**, 88-95.

- Kvenvolden, K. 2008. Origins of organic geochemistry. *Organic Geochemistry*, **39**, 905-909.
- Laflamme, R., Hites, R. 1979. The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **42**, 289-303.
- Langenheim, J. 1969. Amber: A botanical enquiry. *Science*, **163**, 1157-1169.
- Li, M., Shi, S., Wang, T. 2012. Identification and distribution of chrysene, methylchrysenes and their isomers in crude oils and rock extracts. *Organic Geochemistry*, **52**, 55-66.
- Lu, S., Kaplan, I. 1992. Diterpanes, triterpanes, steranes, and aromatic hydrocarbons in natural bitumens and pyrolysates from different humic coals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56**, 2761-2788.
- Luque de Castro, M., Ayuso, L. 2000. *Soxhlet Extraction*. Cordoba: Academic Press.
- Mallick, M., Dutta, S., Greenwood, P. 2014. Molecular characterization of fossil and extant dammar resin extracts: Insights into diagenetic fate of sesqui- and triterpenoids. *International Journal of Coal Geology*, **121**, 129-136.
- Media Indonesia. 2016. Tambang Batubara Tertua Berakhir. Indonesia. Diambil kembali dari <http://mediaindonesia.com/news/read/41794/tambang-batu-bara-tertua-berakhir/2016-04-22>
- MERM. 2016. Handbook of Eenergy & Economic Statistics of Indonesia Final Edition. hal. 1-126.
- Moldowan, J., Dahl, J., Huizinga, B. 1994. The molecular fossil record of oleanane and its relation to angiosperms. *Science*, **265**, 768-771.

- Morley, R. 1981. Development and vegetation dynamics of a lowland ombrogenous peat swamp in Kalimantan Tengah, Indonesia. *Journal of Biogeography*, **1981**, 383-404.
- Nabbefeld, B., Grice, K., Schimmelmann, A., Summons, R., Troitzsch, U., Twitchett, R. 2010. A comparison of thermal maturity parameters between freely extracted hydrocarbons (Bitumen I) and a second extract (Bitumen II) from within the kerogen matrix of Permian and Triassic sedimentary rocks. *Organic Geochemistry*, **41**, 78-87.
- Nawanir, H. 2003. *Studi Pengembangan Ekonomi dan Keruangan Kota Sawahlunto Pascatambang*. Semarang: Tesis, Perencanaan Pembangunan Wilayah dan Kota, Universitas Diponegoro.
- Nip, M., Tegelaar, E., Brinkhuis, H., de Leeuw, J., Schenck, P., Holloway, P. 1986. Analysis of modern and fossil plant cuticles by Curie point Py-GC and Curie point Py-GC-MS: Recognition of a new, highly aliphatic and resistant biopolymer. *Organic Geochemistry*, **10**, 769-778.
- Nip, M., Tegelaar, E., de Leeuw, J., Schenck, P., Holloway, P. 1986. A new non-saponifiable highly aliphatic, resistant biopolymer in plant cuticles: Evidence from pyrolysis, ¹³C NMR analysis of present day, fossil plants. *Naturwissenschaften*, **73**, 579-585.
- Orem, W., Finkelman, R. 2013. Coal Formation and Geochemistry. Dalam K. Turekian, H. Holland, *Treatise on Geochemistry* 2nd ed., hal. 207-232. Amsterdam: Elsevier Ltd.

- Ourisson, G., Albrecht, P. 1992. Hopanoids. 1. Geohopanoids: the most abundant natural products on Earth? *Accounts of Chemical Research*, **25**, 398-402.
- Peters, K., Walters, C., Moldowan, J. 2005. *Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Püttmann, W., Villar, H. 1987. Occurrence and geochemical significance of 1,2,5,6-tetramethylnaphthalene. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **51**, 3023-3029.
- Radke, M., Willsch, H. 1994. Extractable alkyldibenzothiophenes in Posidonia shale (Toarcian) source rocks: relationship of yields to petroleum formation and expulsion. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**, 5223-5244.
- Radke, M., Garrigues, P., Willsch, H. 1990. Methylated dicyclic and tricyclic aromatic hydrocarbons in crude oils from the Handil field, Indonesia. *Organic Geochemistry*, **15**, 17-34.
- Radke, M., Leythaeuser, D., Teichmüller, M. 1984. Relationship between rank and composition of aromatic hydrocarbons for coals of different origins. *Organic Geochemistry*, **6**, 423-430.
- Reitner, J., Thiel, V. 2011. *Encyclopedia of Geobiology*. Berlin: Springer.
- Romero-Sarmiento, M.-F., Riboulleau, A., Vecoli, M., Versteegh, G. 2011. Aliphatic and aromatic biomarkers from Gondwanan sediments of Late Ordovician to Early Devonian age: An early terrestrialization approach. *Organic Geochemistry*, **42**, 605-617.

- Schwarzbauer, J., Littke, R., Weigelt, V. 2000. Identification of specific organic contaminants for estimating the contribution of the Elbe river to the pollution of the German Bight. *Organic Geochemistry*, **31**, 1713-1731.
- Seifert, W., Moldowan, J. 1980. The effect of thermal stress on source-rock quality as measured by hopane stereochemistry. *Physics and Chemistry of the Earth*, **12**, 229-237.
- Simoneit, B., Grimalt, J., Wang, T., Cox, R., Hatcher, P., Nissenbaum, A. 1986. Cyclic terpenoids of contemporary resinous plant detritus and of fossil woods, ambers and coals. *Organic Geochemistry*, **10**, 877-889.
- Skoog, D., West, D., Holler, F., Crouch, S. 2014. *Fundamentals of Analytical Chemistry*. California: Brook/Cole Cengage Learning.
- Smith, J., George, S., Batts, B. 1995. The geosynthesis of alkylaromatics. *Organic Geochemistry*, **23**, 71-80.
- Sonibaire, O., Hoffmann, T., Foley, S. 2012. Molecular composition and chemotaxonomic aspects of Eocene amber from the Ameki Formation, Nigeria. *Organic Geochemistry*, **51**, 55-62.
- Speight, J. 2005. *Handbook of Coal Analysis*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- Stach, E., Mackowsky, M.-T., Teichmüller, M., Taylor, G., Chandra, D., Teichmüller, R. 1982. *Stach's Textbook of Coal Petrology* 3rd ed. Berlin: Gebrüder Borntraeger.
- Stanford, C. 2013. Coal resources, production and use in Indonesia. Dalam D. Osborne, *The Coal Handbook*:

- Towards Cleaner Production*, hal. 200-219. Queensland: Woodhead Publishing Limited.
- Stojanović, K., Jovančičević, B., Pevneva, G., Golovko, J., Golovko, A., Pfendt, P. 2001. Maturity assessment of oils from the Sakhalin oil fields in Russia: phenanthrene content as a tool. *Organic Geochemistry*, **32**, 721-731.
- Stout, S. 1992. Aliphatic and aromatic triterpenoid hydrocarbons in a Tertiary angiospermous lignite. *Organic Geochemistry*, **18**, 51-66.
- Stout, S., Boon, J., Spackman, W. 1988. Molecular aspects of the peatification and early coalification of angiosperm and gymnosperm woods. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **52**, 405-414.
- Strachan, M., Alexander, R., Kagi, R. 1988. Trimethylnaphthalenes in crude oils and sediments: effects of source and maturity. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **52**, 1255-1264.
- Tegelaar, E., Hollman, G., van der Vegt, P., de Leeuw, J., Holloway, P. 1995. Chemical characterization of the periderm tissue of some angiosperm species: Recognition of an insoluble, non-hydrolyzable, aliphatic biomacromolecule (Suberan). *Organic Geochemistry*, **23**, 239-251.
- Teichmüller, M., Teichmüller, R. 1968. Cainozoic and Mesozoic coal deposits of Germany. Dalam D. Murchison, T. Westoll, *Coal and Coal-Bearing Strata*, hal. 347-377. Edinburgh: Oliver and Boyd.
- Tissot, B., Welte, D. 1984. *Petroleum Formation and Occurrence*. Berlin: Springer-Verlag.

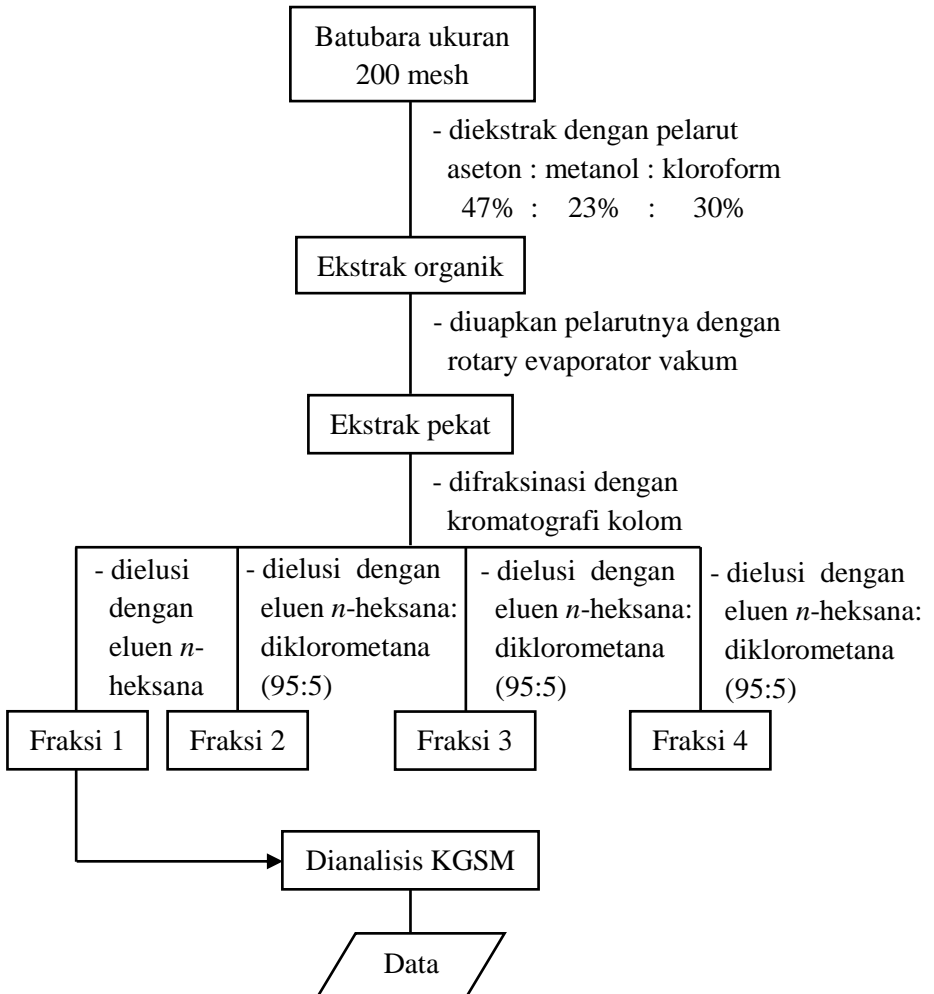
- Tuo, J., Philp, R. 2005. Saturated and aromatic diterpenoids and triterpenoids in Eocene coals and mudstones from China. *Applied Geochemistry*, **20**, 367-381.
- Ula, A. 2015. *Karakteristik Geokimia Organik Fraksi Keton Batubara Tarakan Kalimantan Utara dan Batubara Sawahlunto Sumatera Barat*. Surabaya: Skripsi, Jurusan Kimia, Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- van Aarssen, B., Bastow, T., Alexander, R., Kagi, R. 1999. Distributions of methylated naphthalenes in crude oils: indicators of maturity, biodegradation and mixing. *Organic Geochemistry*, **30**, 1213-1227.
- van Aarssen, B., Hessels, J., Abbink, O., de Leeuw, J. 1992. The occurrence of polycyclic sesqui-, tri-, and oligoterpenoids derived from a resinous polymeric cadinene in crude oils from southeast Asia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56**, 1231-1246.
- van Bemmelen, R. 1949. *The geology of Indonesia vol 1A*. Den Haag: Government Printing Office.
- Villar, H., Puttmann, W., Wolf, M. 1987. Organic geochemistry and petrography of Tertiary coals and carbonaceous shales from Argentina. *Organic Geochemistry*, **13**, 1011-1021.
- Wang, T., & Simoneit, B. 1990. Organic geochemistry and coal petrology of Tertiary brown coal in the Zhoujing mine, Baise Basin, South China. *Fuel*, **69**, 12-20.
- Wang, T., Simoneit, B. 1991. Organic geochemistry and coal petrology of Tertiary brown coal in the Zhoujing mine, Baise Basin, South China. *Fuel*, **70**, 819-829.
- White, W. 1998. Introduction. Dalam *Geochemistry*.

- Whitehead, E. 1973. The structure of petroleum pentacyclanes.
Dalam B. Tissot, F. Bienner, *Advances in Organic Geochemistry*. Paris: Technip.
- Widodo, S., Bechtel, A., Anggayana, K., Püttmann, W. 2009. Reconstruction of floral changes during deposition of the Miocene Embalut coal from Kutai Basin, Mahakam Delta, East Kalimantan, Indonesia by use of aromatic hydrocarbon composition and stable carbon isotope ratios of organic matter. *Organic Geochemistry*, **40**, 206-218.
- Zetra, Y. 2016. *Peranan Karakter Geokimia Organik Batubara Muda dalam Pencairan Batubara*. Surabaya: Disertasi, Program Doktorat Bidang Keahlian Kimia Hayati - FMIPA, Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Zetra, Y., Sosrowidjojo, I., Burhan, R. 2016. Aromatic Biomarker from Brown Coal, Sangatta Coalfield, East Borneo of Middle Miocene to Late Miocene Age. *Jurnal Teknologi*, **78**(6), 229-238.
- Zetra, Y., Sosrowidjojo, I., Burhan, R. 2016. Paleoenvironment of Brown Coal from Sangatta Coal Mines, East Borneo, Indonesia. *Jurnal Teknologi*, **78**(7), 121-129.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

LAMPIRAN

Lampiran A: Skema Kerja



Lampiran B: Nilai Analisis Kalori

LAPORAN HASIL PENGUJIAN

Nama Pemilik : Evrizal Pratama

Alamat Pemilik : Kimia FMIPA ITS

Nama Contoh : **Batubara SawahLunto**

Tanggal Terima : 09 Juni 2017

Deskripsi : Bentuk : Padat/Cair/Gas

Tanggal Pengujian : 20 Juni 2017

Contoh Volume : -

Tanggal Selesai

Kemasan : plastik

Pengujian : 20 Juni 2017

Kode Contoh : **EI-370**

Jumlah Contoh : 2

Menyatakan bahwa contoh tersebut di atas telah diuji di Laboratorium Energi & Lingkungan – LPPM ITS.

No.	Nama Contoh	Jenis Uji	Hasil	Satuan	Metode Pengujian
1	A	Kalori Meter	7.472	Cal/gr	Bomb Kalori Meter
2	B		7.731		

Suhu : 24,7°C

Humidity : 48 %

Analisis : MBB

Catatan:

1. Hasil pengujian hanya berlaku dari sampel yang diuji.
2. Laboratorium tidak bertanggung jawab atas kerugian pada pihak ke tiga.
3. Laporan hasil pengujian hanya diperbanyak secara utuh.

Manajer Puncak

Laboratorium Energi dan Lingkungan

Manajer Teknis

Dr. Ir. Susianto, DEA

NIP. 19620820 198903 1 004

Vita Yuliana, S.Si

NIP. 914014001

BIODATA PENULIS



Penulis dilahirkan di Jember, 7 November 1994, merupakan anak pertama dari empat bersaudara pasangan Akhmad Gazali dan Fatin Huzaini. Penulis telah menempuh pendidikan formal SDN Batuan 1 Sumenep (2001-2007), SMPN 1 Sumenep (2007-2010), dan SMAN 1 Sumenep (2010-2013). Penulis diterima di Jurusan Kimia FMIPA-ITS melalui jalur SNMPTN dan terdaftar dengan NRP 1413 100 114. Di Jurusan Kimia, Penulis mengambil bidang Geokimia Organik Molekuler dibawah bimbingan Dr. Yulfi Zetra, M.S. Penulis pernah aktif dalam organisasi Himpunan Mahasiswa Kimia (HIMKA) menjabat sebagai staf Departemen Chemistry Week periode 2014/2015, Dewan Perwakilan Mahasiswa tingkat Institut (DPM ITS) menjabat sebagai Ketua Komisi Legislasi periode 2015/2016, serta aktif dalam Lembaga Dakwah Jurusan. Penulis pernah menjalani Praktik Kerja Lapangan (PKL) di lingkungan PT. Pertamina bidang Product & Process Development. Penulis dapat dihubungi melalui email evrizalpratama07@gmail.com.